BEITRAG ZUR HÄUFIGKEIT UND ISOTOPENZUSAMMENSETZUNG DES SCHWEFELS IN MAGMATISCHEN UND METAMORPHEN GESTEINEN

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von

Ulrich Siewers
aus Kiel

Göttingen 1974

BEITRAG ZUR HÄUFIGKEIT UND ISOTOPENZUSAMMENSETZUNG DES SCHWEFELS IN MAGMATISCHEN UND METAMORPHEN GESTEINEN

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von

Ulrich Siewers
aus Kiel

Göttingen 1974

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

D 7

Referent : Professor Dr. K. H. Wedepohl
Korreferent : Professor Dr. H.G.F. Winkler

Tag der mündlichen Prüfung : 14.02.74

Inhalt

1.	Einführung und Problemstellung	1
2.	Schwefel - Analysen	4
2.1	Röntgenspektrometrisch	5
2.2	Coulometrisch	9
3.	Schwefelisotopen - Analysen	11
3.1	Extraktion des Schwefels	12
3.2	Messungen am Massenspektrometer	19
4.	Ergebnisse	2o
4.1	Schwefelgehalte von Referenzproben	2o
4.2	Schwefelgehalte und $\delta^{34}S$ von Graniten, Syeniten und Metamorphiten	22
5.	Diskussion der Ergebnisse	35
5.1	Schwefelgehalte	35
5.2	Übersicht der $\delta^{34}S$ - Werte	37
5.3	Der Einfluß der Metamorphose	47
5.4	Vergleich von $\delta^{34}S$ mit $^{87}Sr/^{86}Sr$	54
6.	Zusammenfassung	59
7.	Literatur	6o

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41534926_0018

1. Einführung und Problemstellung

Das Element Schwefel ist ein wichtiger Nebenbestandteil in magmatischen und metamorphen Gesteinen. Es ist chemisch gebunden als Sulfid, als elementarer Schwefel und als Sulfat und tritt in dem gesamten Temperaturbereich auf, der von geologischer Bedeutung ist.
Gleichzeitig besitzt Schwefel vier stabile Isotope (^{32}S, ^{33}S, ^{34}S, ^{36}S), die mit großen Häufigkeitsunterschieden in der Natur auftreten. So ist der Schwefel für die Geochemie der stabilen Isotope von besonderem Interesse, um geochemische Prozesse zu analysieren.

Die bisherigen $\delta^{34}S$-Messungen von Sulfiden aus Eisen- und Steinmeteoriten haben δ-Werte ergeben, die nur geringfügig um $\pm$ 2 ‰ von dem gewählten Standard des Troilit vom Cañon Diablo Meteoriten abweichen (Smitheringale und Jensen (1963), Kaplan und Hulston (1966)).

Dagegen zeigen die $\delta^{34}S$-Messungen von Sulfiden aus magmatischen Gesteinen beachtliche Variationen, die auf die Aufnahme von Schwefel aus den Nebengesteinen und auf die Fraktionierungen der Isotope während der Prozesse der Differentiation und der Kristallisation der Magmen zurückgehen können (Sasaki, 1969).

Ault und Kulp (1959) bestimmten für Sulfide aus Graniten und Pegmatiten Werte zwischen - 1,4 und + 10,0 ‰ mit einem Mittelwert von + 3,6 ‰. Sie vermuteten, daß dieser Wert auch das Mittel für die Erdkruste und den oberen Mantel darstellt, da aller Krustenschwefel ursprünglich wohl aus dem oberen Mantel stammen sollte.

Field (1960) gibt einen Durchschnitt für die Kruste mit + 1,4 ‰ an.
Smitheringale und Jensen (1963) und Shima et al. (1963) kamen bei ihren Messungen an SiO_2-armen, nicht differentiierten intrusiven Gesteinen zu dem Schluß, daß der obere Mantel ein $\delta^{34}S$ besitze, das dem der Meteorite ähnlich sei und außerdem keine zeitlichen und regionalen Unterschiede aufweise.
Die letzteren Autoren untersuchten auch intrusive Granitkörper und stellten fest, daß einige von ihnen $\delta^{34}S$-Werte besitzen, die vollkommen außerhalb des Bereiches der übrigen magmatischen Gesteine liegen. Sie glaubten, daß $\delta^{34}S$-Messungen die Möglichkeit bieten, den Einfluß von nichtmagmatischem Schwefel für den Prozess der Granitbildung abzuschätzen.

Schwefelisotopen-Messungen von metamorphen Gesteinen sind bisher kaum bekannt, von Messungen an metamorphen Sulfidlagerstätten abgesehen. Speelmann und Schwarcz (1966) zeigten, daß mit steigendem Metamorphosegrad eine Einengung der $\delta^{34}S$-Variation stattfinden kann.

Für die vorliegende Arbeit standen Proben von über 100 europäischen Graniten und metamorphen Gesteinen zur Verfügung.
Zunächst wurden von allen Gesteinen S-Analysen für einen Gesamtschwefelvergleich (Sedimente-Metamorphite-Granite) durchgeführt. Hierzu wurde eine geeignete Analysen-Methode ausgewählt und an internationalen Referenzproben getestet.

Weiterhin sollten die $\delta^{34}S$-Werte vom Gesamtgesteins-, Sulfid- und Sulfatschwefel gemessen werden, um folgende Fragen zu untersuchen:

- Auf welchen δ-Bereich werden die großen δ-Variationen der Sedimente von etwa 60 ‰ während der Prozesse der Metamorphose eingeengt,
- ist der δ-Wert vom S-Gehalt abhängig,
- besteht eine Beziehung zwischen dem Metamorphosegrad eines Gesteins und seinem $\delta^{34}S$,
- wie unterscheiden sich Granite und Metamorphite in ihren δ-Werten,
- welche δ-Unterschiede bestehen zwischen Basalten und Graniten.

2. Schwefel-Analysen

In granitischen und metamorphen Gesteinen kann Schwefel als S^{2-} in Sulfiden und als S^{6+} in Sulfaten vorliegen. Die in den Proben dieser Arbeit beobachteten Sulfide sind:

Magnetkies/Pyrrhotin	(FeS)
Pyrit und Markasit	(FeS_2)
Kupferkies/Chalkopyrit	($CuFeS_2$)
Bleiglanz/Galenit	(PbS)
und Zinkblende/Sphalerit	(ZnS),

Das Sulfat-Ion, SO_4^{2-}, kann in Flüssigkeitseinschlüssen enthalten sein (Ricke, 1960, und Goguel, 1964) sowie in Kristallgittern von Silikaten und von Apatit, in denen Schwefel Silicium bzw. Phosphor in den Tetraederlücken ersetzen kann.

Mit der Mikrosonde wurden die Schwefelgehalte in Apatiten vom Grimstad-Granit zu durchschnittlich 1100 ppm S (970 - 1500 ppm S) bestimmt. Bei möglichen Apatitgehalten von 0,1 - 5 Gew % in magmatischen und metamorphen Gesteinen ergibt sich somit ein Schwefelgehalt allein aus Apatiten bis zu 75 ppm S.

In den folgenden beiden Abschnitten werden die in dieser Arbeit untersuchten Methoden zur quantitativen Schwefel-Bestimmung in Gesteinen (röntgenspektrometrisch und coulometrisch) beschrieben.

2.1 Röntgenspektrometrisch

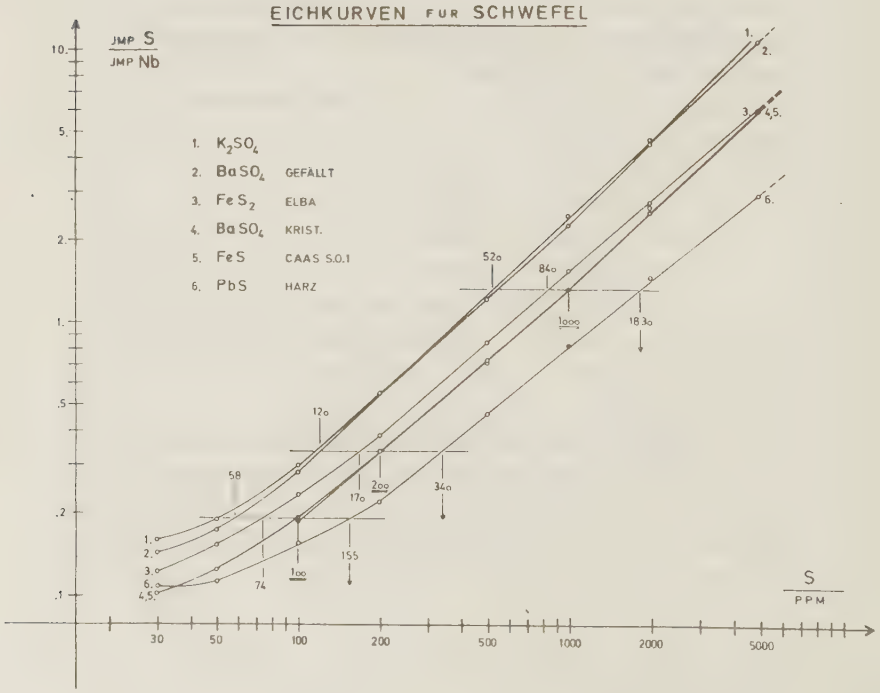
Für routinemäßige Schwefel-Bestimmungen ist die Röntgenspektrometrie besonders geeignet, zumal bei nur einem präparativen Arbeitsgang Haupt- und Spurenelemente gleichzeitig gemessen werden können.
Hierbei werden die Vorteile eines inneren Standards genutzt.
So wurden nach dem von Richter (1972) vorgeschlagenen Verfahren die Analysenproben mit 10 % einer Eichmischung aus Li_2CO_3 und 2 % Nb_2O_5 vermischt und tablettiert. Richter zeigte, daß ein Bezug von $S_{K\alpha}$ = 5,373 Å auf $Nb_{L\alpha}$ = 5,725 Å für fast alle SiO_2-reichen Proben geeignet sei.
Gemessen wurden die Tabletten (30 mm Ø) mit einem Philips Vakuumspektrometer mit Cr-Röhre und PE-Analysatorkristall.
Die Eichung erfolgte mit sechs verschiedenen S-haltigen Phasen:

1. K_2SO_4 p. a.
2. $BaSO_4$ gefällt, p. a.
3. FeS_2 Elba*
4. $BaSO_4$ grobkristallin
5. FeS CAAS sulphide ore 1 (12,08 % S)
6. PbS Bad Grund, Harz

* Für diese Kristalle wurde die stöchiometrische Zusammensetzung mit der Mikrosonde geprüft.

Das Ergebnis zeigt die folgende Darstellung (Seite 6):

Unterschiedliche S-haltige Phasen liefern unterschiedliche Eichkurven. Zwar fallen die Eichkurven für K_2SO_4 und $BaSO_4$ (gefällt) fast zusammen, ebenso die von FeS und $BaSO_4$ (grobkristallin), aber die Differenzen untereinander und zu denen von FeS_2 und PbS sind erheblich. Für bestimmte Quotienten (Impulse S zu Impulse Nb) sind die unterschiedlichen graphisch ermittelten Schwefelgehalte in ppm S angegeben. Die Differenzen zwischen der FeS-Eichkurve des CAAS-Erzes und der FeS_2-Eichkurve betragen im Bereich zwischen 200 und 1000 ppm S etwa 15 bis 16 %.



Da gepreßte Tabletten somit für S-Analysen wenig geeignet erscheinen, wurde versucht, mit Schmelzen zu arbeiten.
Die Schwierigkeit besteht nur darin, daß der Schwefel quantitativ in der Schmelze fixiert werden muß.
Pyrit ist oberhalb von 743 °C nicht mehr stabil, er wandelt sich in FeS um unter Abgabe von Schwefel, und auch die übrigen Sulfide können bei Schmelztemperaturen von etwa 1200 °C Schwefel freisetzen.
Deshalb wurde die Ausgangsmischung aus

1400,0 mg Probe
300,0 mg $Sr(NO_3)_2$
200,0 mg LiF und
2300,0 mg $Li_2B_4O_7$

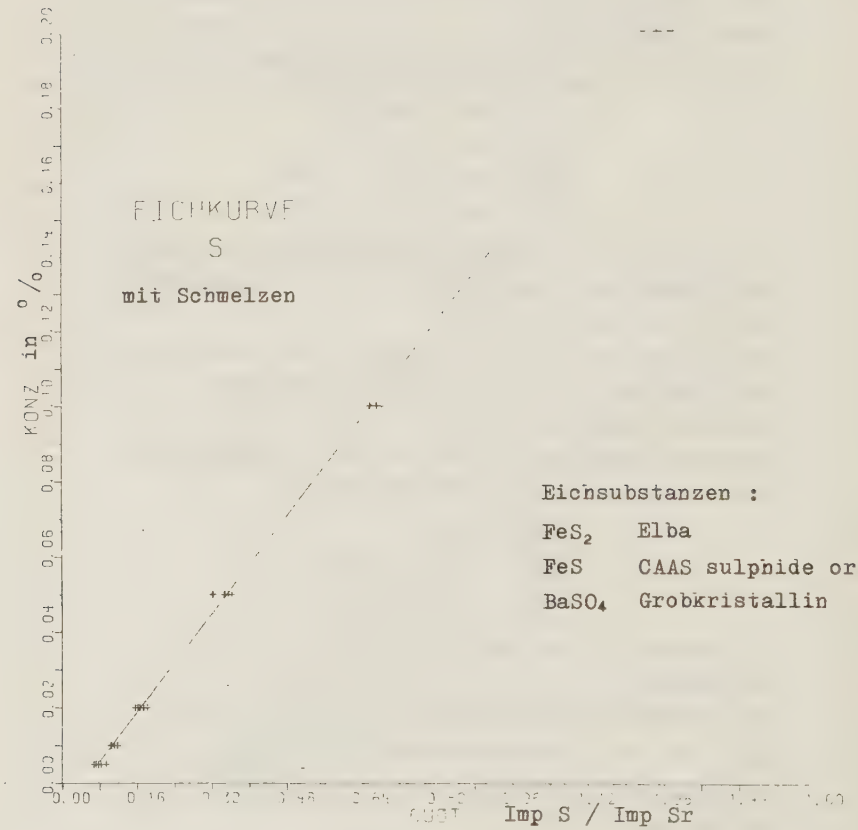
zunächst bei 800 °C für 20 Minuten erhitzt, um den flüchtigen Schwefel zu Sulfat zu oxidieren und ihn so zu fixieren.
Erst danach wurde die Temperatur für 10 Minuten auf etwa 1200 °C erhöht, um eine homogene Schmelze herzustellen.
Zur Bestimmung der Eichkurve wurden wieder dieselben Ausgangssubstanzen benutzt:

FeS_2	Elba
FeS	CAAS sulphide ore 1
$BaSO_4$	Grobkristallin

Als Matrix diente der Mittagflub-Granit mit 60 ppm S.
Die geschmolzenen Tabletten (30 mm Ø) wurden mit dem ARL 72.000 gemessen, mit Rh-Röhre und ADP-Analysatorkristall, die $Sr_{L\alpha}$-Linie diente als Bezug.

Auf der folgenden Abbildung (Seite 8) ist die ermittelte Eichkurve für Schwefel dargestellt:

Zwischen FeS, FeS_2 und $BaSO_4$ sind keine systematischen Abweichungen zu erkennen über einen Konzentrationsbereich von 50 bis 2000 ppm S.
Die gerechnete Gerade besitzt eine einfache Standardabweichung von ± 7 ppm S bei 50 ppm S
und von ± 18 ppm S bei 2000 ppm S.



2.2 Coulometrisch

Mit Hilfe einer vollautomatischen coulometrischen Titration sollte versucht werden, auch in Gesteinen den Schwefelgehalt zu bestimmen. Diese Methode ist bisher für Stahl erfolgreich angewandt worden.
Bei dem von der Fa. Ströhlein, Düsseldorf, bezogenen Gerät wird bei einer Temperatur von ca. 1350 °C die Probe im Sauerstoffstrom erhitzt, der Schwefel zu Schwefeldioxid, SO_2, oxidiert und dieser in ein Titriergefäß eingeleitet.
In diesem Absorptionsgefäß befindet sich eine saure Natriumsulfatlösung, die mit Wasserstoffperoxid versetzt ist.
Das eingeleitete SO_2 verändert das vorgegebene Potential. Durch elektrolytisch erzeugtes Natriumhydroxid wird automatisch auf den pH-Ausgangswert zurücktitriert.
Die benötigte Ladung ist auf Grund des Faraday'schen Gesetzes eine absolute Meßgröße für den S-Gehalt der Probe.

Mit Eichmischungen aus FeS, FeS_2, PbS und $BaSO_4$ in Quarz ergaben sich reproduzierbare Messungen mit einer relativen Standardabweichung < 1,0 % bei Einwaagen von 100 bis 200 mg.
Leider lassen sich S-Bestimmungen von Graniten und Metamorphiten nicht realisieren, denn es verändert nicht nur das SO_2 das Potential sondern auch Fluor, Chlor und Phosphor (als HF, HCl bzw. P_2O_5).

So ergaben sich bei einer Einwaage von 250 mg Probe

mit	1 ‰	S	2500 Impulse
	"	F	1370 "
	"	Cl	830 "
und	"	P	40 "

D.h. bei etwa gleichen Konzentrationen von F und Cl und S, wie sie durchaus in Gesteinen vorkommen (z. B. in einigen Graniten, in Andesiten und Basalten, so im GA, AGV-1 und BCR-1), wird ein etwa doppelter S-Gehalt vorgetäuscht. Deshalb ist es unbedingt notwendig, Fluor und Chlor vom SO_2 zu isolieren.
Ein Versuch wurde mit einer KBr-Falle unternommen: F_2 und Cl_2 treiben das Brom heraus. Aber auch Brom stört die Titration.
Ein zweiter Versuch mit Al_2O_3, aktiv, sauer (Merck Nr. 1078) brachte eine vollständige Absorption der Verbrennungsgase, so daß überhaupt kein SO_2 ins Titriergefäß gelangte.

Wenn es gelänge, Fluor und Chlor quantitativ vom SO_2 zu trennen, stellt die coulometrische S-Bestimmung die einfachste, schnellste und billigste Methode dar, denn

a. eine wesentlich geringere Probenmenge als bei der RFA ist erforderlich:
   100 bis 200 mg gegen 800 bis 1400 mg bei der RFA,
b. die Arbeitszeit für eine Bestimmung beträgt 5 min. (RFA: 30 min. ohne Auswertung),
c. ein innerer Standard ist nicht erforderlich,
d. die Nachweisgrenze beträgt 0,5 ppm S, bei der RFA ca. 30 ppm S, die relative Standardabweichung ist bei der RFA etwa doppelt so groß wie bei der coulometrischen Analyse.

3. Schwefelisotopen-Analysen

Die Häufigkeit der Schwefelisotope ^{32}S und ^{34}S wurde in den vorliegenden Graniten und Metamorphiten bestimmt.
Da üblicherweise keine Absolutmessungen durchgeführt werden, sondern relative Abweichungen in dem Verhältnis ($^{34}S/^{32}S$) von der Probe gegenüber dem eines Standards, sind alle Meßwerte als $\delta^{34}S$ angegeben, wobei

$$\delta^{34}S\ (‰) = \left[\frac{(^{34}S/^{32}S)\ \text{Probe}}{(^{34}S/^{32}S)\ \text{Standard}} - 1 \right] \cdot \cdot\ 1000$$

Für die Bestimmungen der $\delta^{34}S$-Werte ist es notwendig, den Schwefel der Proben zu isolieren und ihn in Schwefeldioxid, SO_2, zu überführen, das dann in einem Massenspektrometer gemessen wird (3.2).

Wegen der äußerst feinen Verteilung des Schwefels in den Sulfiden und den Sulfaten und den möglichen Verwachsungen und Einschlüssen in den Gesteinen wurde keine mechanische oder magnetische Anreicherung oder Abtrennung durchgeführt, da mit diesen Methoden keine repräsentative Auswahl gewährleistet ist.
Die δ-Werte der leicht zu separierenden Sulfide können sich nämlich erheblich von dem $\delta^{34}S$ des Gesamtgesteins-Schwefels unterscheiden.
Der Schwefel wurde deshalb ausschließlich vom Gesamtgestein mit chemischen Reaktionen in Form von H_2S ausgetrieben.
In individuellen Schritten sollte weiter versucht werden, außer dem Gesamtgesteins-S den Sulfid-S und den Sulfat-S chemisch abzutrennen, sofern die in den einzelnen Proben vorhandene Schwefelmenge hinreichend groß war (> 20 ppm S).

3.1 Extraktion des Schwefels

Die Proben waren frei von sichtbaren Verwitterungsrinden. Sie wurden mit dest. Wasser gewaschen, um mögliche an der Oberfläche absorbierte Sulfate zu entfernen.

Je nach dem Schwefelgehalt der Proben wurden 20 bis 500 g (auf kleiner 200 bis 150 µm gemahlen) mit 200 bis 750 ml einer Säuremischung zur Reaktion gebracht, und zwar in einem auf ca. 80 °C erhitzten Glaskolben, in dem Probe und Säure während 7 bis 400 Stunden durchgerührt wurden.

Die Säure-Mischung besteht aus:

52,3 % konz. HCl
15,7 % konz. H_3PO_2
und 32,0 % HJ mit d = 1,7
(Pepkowitz und Shirley, 1957)

Dabei wird Schwefel aus Sulfiden (einschließlich Pyrit) freigesetzt und gelöste Sulfate mit HJ reduziert:

$$SO_4^{2-} + 8J^- + 10\ H^+ \rightarrow H_2S + 4J + 4H_2O$$

H_3PO_2 reduziert das gebildete Jod:

$$J_2 + H_3PO_2 + H_2O \rightarrow 2HJ + H_3PO_3$$

Der entstandene Schwefelwasserstoff wurde in eine 1,5 %ige Cadmiumformiat-Lösung geleitet, so daß CdS ausfiel. Dieses wurde im Vakuum getrocknet, in einem Quarzrohr mit V_2O_5 gemischt und in einem Muffelofen auf 1000 °C erhitzt. Das gebildete SO_2 wurde anschließend in ein Massenspektrometer eingelassen, wie unter Abschnitt 3.2 beschrieben.

In der Präparation wirkte die Säure solange auf die Probe ein, bis kein H_2S mehr freigesetzt wurde (Prüfung mit Bleiacetat-Papier). Dabei zeigte sich, daß manche Proben unverhältnismäßig langsam (bis zu 400 Stunden) reagierten.

Aus diesem Grunde wurden Versuche durchgeführt, um den Zusammenhang zwischen der Fraktionierung und der Ausbeute an CdS festzustellen. Da mehrere Schwefel-Phasen mit unterschiedlichen $\delta^{34}S$-Werten und zonarem Aufbau in der Probe vorhanden sein können, kann sich diese Inhomogenität auch auf die einzelnen δ-Meßwerte auswirken. Differenzen sind vor allem möglich durch unterschiedliche Reaktionsgeschwindigkeiten der verschiedenen schwefelhaltigen Phasen. Bei den meisten Versuchen lagen die gemessenen $\delta^{34}S$-Werte nach genügend langer Reaktionsdauer aber unterschiedlich hoher Ausbeute an Schwefel innerhalb eines systematischen Fehlers aus Präparation und Messung von $\pm$ 0,2 bis 0,4 ‰. Nur bei Reaktionszeiten von weniger als 7 Stunden war eine größere Differenz der δ-Werte zu beobachten.

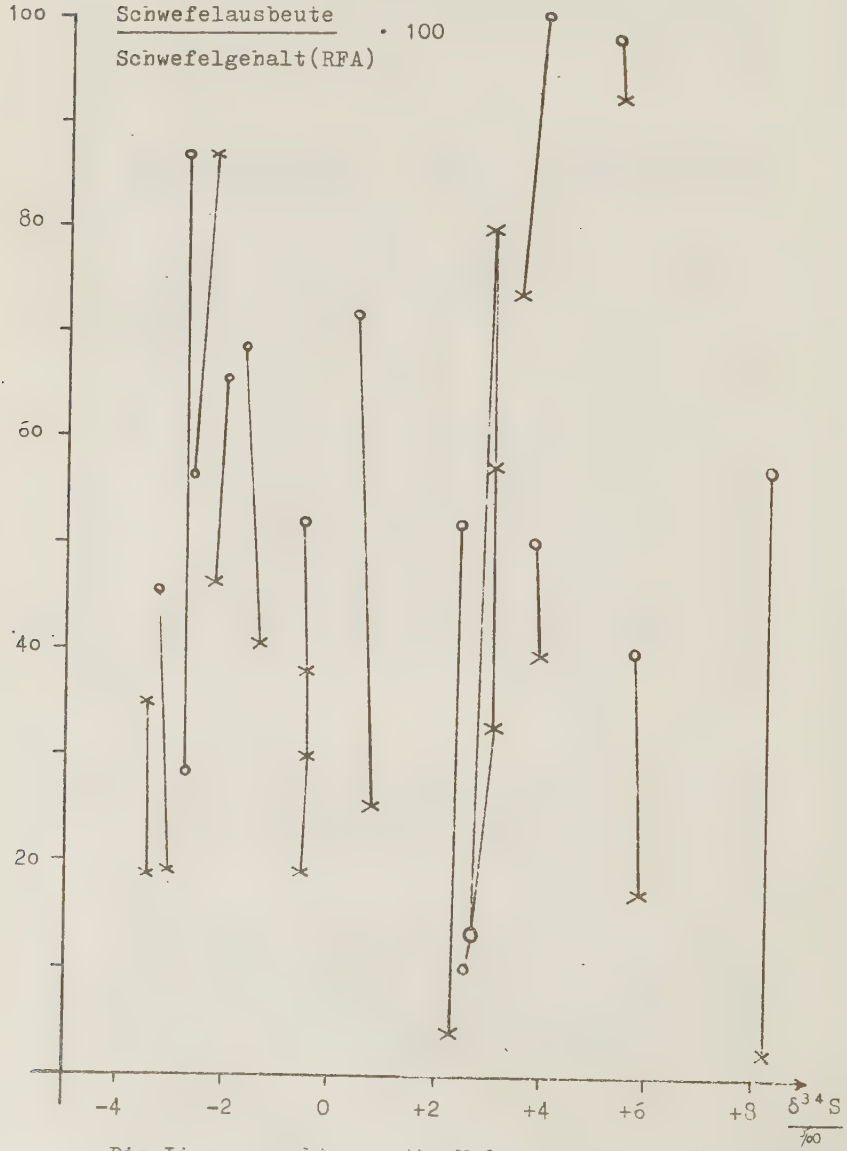
Zu ähnlichen Ergebnissen kam A. Schneider (1970) bei Schwefelisotopenuntersuchungen an Basalten. Er fand, daß sich die $\delta^{34}S$-Werte bereits nach sechs Stunden Reaktionszeit nicht mehr änderten.

Auf der folgenden Abbildung ist die naßchemisch extrahierte Schwefelmenge im Vergleich zum röntgenographisch ermittelten Schwefelgehalt in Abhängigkeit vom gemessenen $\delta^{34}S$ dargestellt.

Die naßchemisch extrahierte Schwefelmenge im Vergleich zum Schwefelgehalt (RFA) in Abhängigkeit vom $\delta^{34}S$:

O Gesamtschwefel-Präparation

X Sulfid- und/oder Restschwefel-Präparation



Die Linien verbinden die Meßwerte von je einer Probe.

Enthielten die Proben mehr als 20 ppm S, so wurde versucht, den Sulfid-Schwefel chemisch abzutrennen.

Hierzu wurden 20 bis 450 g Probe
mit 200 bis 750 ml konz. HCl
und 1,5 bis 4,5 g Aluminium

in einem Rührkolben bei 80 °C für 1 bis 10ó Stunden zur Reaktion gebracht. Der in Form von H_2S entweichende Schwefel wurde wieder als CdS gefällt.

Die Reaktionszeiten für diese Präparationen waren im Durchschnitt um ein Drittel kürzer als bei den entsprechenden Versuchen für die Extraktionen des Gesamtschwefels. Hierfür können zwei Gründe in Frage kommen:

Die Sulfate werden erheblich langsamer von der Säure-Mischung gelöst als die Sulfide, und/oder eine oder mehrere Sulfidphasen reagieren nicht oder nur teilweise mit konz. HCl und Aluminium. Aus den Erfahrungen des Labors hat sich gezeigt, daß dies für Pyrit zutreffen kann.

Deshalb wurden wieder bei jeweils einer Probe die Einflüsse von unterschiedlichen Reaktionszeiten und Schwefelausbeuten auf die ó-Werte untersucht. Da in dieser Serie nur Sulfide reagieren sollten, deren δ-Werte sich nur geringfügig unterscheiden dürften, waren erwartungsgemäß auch keine Differenzen trotz unterschiedlicher Schwefelgehalte von z. T. über 100 % zu beobachten.

Die Unterschiede, wenn überhaupt vorhanden, lagen innerhalb der Meßgenauigkeit des Massenspektrometers.

Nach dem Ende der Sulfid-Reaktion wurde der Inhalt des Glaskolbens auf einem Sandbad bei 150 °C eingedampft.
Eine nachfolgende Kontrolle ergab, daß bei nochmaliger Zugabe von konz. HCl und Al kein weiteres H_2S freigesetzt wurde.
Der eingedampften Restsubstanz wurden 200 bis 750 ml Säure-Mischung zugegeben, der Kolben dann auf 80 °C für 7 bis 683 Stunden erhitzt.

Hierbei entwickelte sich erneut H_2S, dessen S aus dem noch nicht zersetzten Pyrit und aus den möglichen Sulfaten stammte.
Die Reaktionszeiten verhielten sich ähnlich wie bei den Versuchen zur Extraktion des Gesamt-S, durchschnittlich länger als 24 Stunden.

Auch in dieser Serie wurden zeitabhängige Versuche durchgeführt, um den Einfluß der Schwefelausbeute auf die δ-Werte zu untersuchen. Eine systematische Fraktionierung der δ-Werte wurde nicht festgestellt.

Als längster Versuch mit 683 Stunden reagierte der Randgranit, Schwarzwald.
Für den Gesamt-S ergab sich ein δ-Wert von 2,7 ‰ bei einer chemischen Ausbeute von 300 ppm S (= 13 % bezogen auf 2300 ppm S bei der RFA),
bei der Sulfid-S-Reaktion wurden nur 4 ppm S extrahiert, eine so geringe Menge, daß keine Isotopenmessung durchgeführt werden konnte.

Für den Rest-S (Pyrit und Sulfat, das Handstück ist durchsetzt mit kleinen Pyritkörnern) ergab sich:

Randgranit, Schwarzwald	Zeit h	Ausbeute ppm S	$\delta^{34}S$ ‰
	21	212	4,1
	+ 12	+ 52	3,0
	+ 13	+ 40	2,9
	+ 34	+ 90	3,1
	+ 20	+ 50	3,2
	+ 44	+ 130	2,8
	+ 42	+ 80	2,8
	+ 94	+ 75	2,9
	+ 75	+ 120	2,6
	+ 88	+ 105	2,8
	+ 96	+ 280	3,0
	+ 60	+ 145	3,0
	+ 84	+ 460	3,1
	683	1839	3,1

Zuerst reagierte offensichtlich eine Phase mit schwererem S (4,1 ‰), eventuell Sulfat-S, während die zweite Fraktion (3,0 ‰) zwischen 21 und 33 Stunden bereits dem Wert des Mittelwertes nach 683 Stunden entspricht.
Der δ-Wert des gefällten CdS veränderte sich über eine Zeitspanne von 28 Tagen nur innerhalb der Meßgenauigkeit, ein Zeichen dafür, daß der Pyrit ab 21 Stunden Reaktionszeit bezüglich $\delta^{34}S$ konstant zusammengesetzten Schwefel abgab, bzw. daß die Fraktionierung zwischen Pyrit, H_2S gelöst, H_2S Gas und CdS einen stationären Zustand erreichte.

Zahlreiche Versuche haben gezeigt, daß sich Pyrit recht unterschiedlich verhält:
Von einigen Proben reagierte Pyrit bereits mit HCl und Al, denn bei der nachfolgenden Reaktion mit der Säure-Mischung bildete sich selbst nach 42 Stunden kein CdS, während in vielen Fällen der entgegengesetzte Fall beobachtet wurde.

Es ist nicht ohne weiteres zu erwarten, daß die $\delta^{34}S$-Werte aus den drei Präparationsschritten (Gesamt-, Sulfid ($\pm$ Pyrit)- und Rest (Sulfat $\pm$ Pyrit)- Schwefel) von einer einzigen Probe übereinstimmen müssen.

Nach den Bestimmungen von Sakai (1957) beträgt der Fraktionierungsfaktor zwischen SO_4^{2-} und S^{2-} bei 700 °C immerhin 1,010, was einer δ-Differenz von 10,0 ‰ entspricht.

Bei einer kleineren δ-Differenz haben wir
- entweder Temperaturen der letzten chemischen Gleichgewichtseinstellung von über 700 °C,
- oder keine koexistierenden Phasen,
- oder kein reines Sulfat, sondern ein Gemisch aus Pyrit und Sulfat,
- oder Pyrit mit anderen δ-Werten als die übrigen Sulfide.

Sulfat kann natürlich auch nachträglich durch Oxidation von Sulfid bei so tiefen Temperaturen gebildet worden sein, daß sich kein Isotopenfraktionierungs-Gleichgewicht mehr einstellen konnte.

3.2 Messungen am Massenspektrometer

Das in den drei verschiedenen Präparationsgängen erhaltene Cadmiumsulfid wurde im Vakuum bei 150 °C ausgeheizt, mit V_2O_5 gemischt, nochmals 12 Stunden lang auf 150 °C erhitzt und in Quarzrohre eingeschmolzen.
Für die Einwaagen wurden normalerweise 20 mg CdS und 80 mg V_2O_5 benötigt. Die kleinste noch ausreichende Menge CdS betrug 3,0 mg, was einem Schwefelgehalt von 0,67 mg entspricht.
Die zugeschmolzenen Quarzrohre wurden für drei Minuten auf 1000 °C erhitzt.
Dabei entsteht Schwefeldioxid, SO_2, das für die Schwefelisotopen-Häufigkeitsmessungen benutzte Meßgas.

Zur Messung der $\delta^{34}S$-Werte wurde ein ATLAS CH 4 Massenspektrometer mit Doppel-Auffänger und Doppel-Einlaßsystem für viskosen, entmischungsfreien Gasstrom verwendet.

Der Arbeitsstandard, ein Bleiglanz, hat den Wert $\delta^{34}S = -0,23 \pm 0,05$ ‰ gemessen gegen Troilit vom Cañon Diablo Meteoriten, dem international benutzten Standard.
Die Messungen Probe gegen Standard wurden für jede Probe zehn- bis vierzehnmal ausgeführt. Die notwendigen Korrekturen des Meßwertes rechnete ein FORTRAN IV Programm. Die Meßmethoden und Korrekturen sind von H. Nielsen (1968) beschrieben.
Der Gesamtfehler (aus Präparation und Messung) ist abhängig vom Schwefelgehalt der Probe und liegt bei $\pm$ 0,2 bis $\pm$ 0,4 ‰.

4. Ergebnisse

4.1 Schwefelgehalte von Referenzproben

Von 12 internationalen Referenzproben wurden Schwefelanalysen nach dem unter Abs. 2.1 beschriebenen Verfahren durchgeführt.

Für die einzelnen Proben sind die aus der Literatur bekannten Werte angegeben, dazu die röntgenspektrometrischen Bestimmungen:

- Mit gepreßten Tabletten (CAAS-Eichkurve) von Richter (1972) und
- mit Schmelzen (CAAS-, FeS_2-, $BaSO_4$-Eichkurve), diese Arbeit.

Die Fehler für diese und die auf den folgenden Tabellen angegebenen Meßwerte setzen sich aus der einfachen Standardabweichung der gerechneten Eichkurve (die Werte sind auf Seite 8 angegeben) und der Standardabweichung der Einzelmessungen zusammen und liegen zwischen $\pm$15 und 30 ppm S.

Schwefelgehalte in ppm

Gesteinstyp	Probe	Literaturwerte	Richter (1972)	Diese Arbeit RFA-Schmelze
Granit	G A	≤ 5o, 67, 96, 98, 27o, 316 a, g	16o	11o ± 15
Granit	G H	33, ≤ 5o, 96, 3oo, 4oo, 415, 235o a, g	11o	1o5 ± 15
Basalt	B R	4oo (6), 425, 45o, 5oo f, g	43o	46o ± 3o
Syenit	SY 1	4o, 19o, 22o, 26o, 3oo, 4oo (13), 6oo (2), 7oo, 9oo a, e	23o	3o5 ± 2o
Peridotit	PCC-1	11o a, < 1o b, 1oo c	14o	75 ± 15
Basalt	BCR-1	35o a, 392 b, 5oo c, 8oo d	57o	55o ± 3o
Granodiorit	GSP-1	61o a, 162 b, 5oo c	52o	485 ± 3o
Granit	G-2	28o a, 24 b, 2oo c	25o	165 ± 15
Granit	JG-1	-	-	95 ± 15
Basalt	JB-1	5o (3) i, b	-	85 ± 15
Granit	G M	(2oo) h	-	27o ± 3o
Basalt	BM	(3oo) h	-	16o ± 15

Die Literaturangaben stammen von :

a. Flanagan (1969)
b. Flanagan (1973)
c. Sen Gupta (1968)
d. Brannock (1968)
e. Sine et al. (1969)
f. Roubault et al. (1968)
g. De la Roche et al. (1971)
h. Schindler (1969)
i. Bouvier (197o)

4.2 Schwefelgehalte und $\delta^{34}S$ von Graniten, Syeniten und Metamorphiten

Die folgenden Tabellen geben eine Übersicht der Meßergebnisse für verschiedene europäische Granite, einige Rhyolithe, Syenite, Peridotite, sowie für metamorphe Gesteine.
Es sind die mit der Röntgen-Fluoreszenz-Analyse (RFA) bestimmten S-Gehalte von geschmolzenen Proben (2 - 5 Bestimmungen) angegeben,
die aus dem naßchemisch gewonnenen CdS errechneten Schwefelausbeuten
und die $\delta^{34}S$-Werte aus den einzelnen Präparationsschritten.
Aus dem Sulfid-δ und dem Rest-δ wurde ein Mittel-δ berechnet unter Berücksichtigung der prozentualen Anteile des gefällten CdS aus jeder Reaktion.
Bei einigen Proben sind die beobachteten Sulfide angegeben. Sofern diese nicht makroskopisch erkennbar waren, wurden sie im Anschliff nachgewiesen. Diese fertigte Dr. W. Tufar (Marburg) an, der sie auch optisch auf die vorhandenen Sulfide sorgfältig durchmusterte. Ihm danke ich hierfür ganz besonders.

Die Darstellung erfolgt regional getrennt:

Granite:	Harz
	Schwarzwald
	Fichtelgebirge / Böhmische Masse
	Aarmassiv
	Alpen (außer Aarmassiv)
	Norwegen
Metamorphite:	Cévennen
	Keuper-Profil, Schweiz
	Ultrabasite, Schweiz

Harz	RFA Schmelze ppm S	Ausbeute Präparation ppm S	Gesamt-S $\delta^{34}S$ ‰	Sulfid-S $\delta^{34}S$ ‰	Rest-S $\delta^{34}S$ a) ‰	Mittel aus Sulfid + Rest	Sulfide ( ) Spur * viel
1. Granit Schierke, Durchschnitt	6o	19	1,o				
2. Granit Wurmberg, Westflügel		1o	1,3				
3. Granit Wurmberg, Ostflügel		9	1,9				
4. Granit Wurmberg, Durchschnitt	6o	19	2,3				
5. Granit Königskopf, NW		13	o,4				
6. Granit Königskopf, SE		7					
7. Granit Königskopf, Durchschnitt	6o	17	1,o				
8. Rhyolith, Philippsgruß, Bad Sachsa	25	17	4,9				
9. Rhyolith, Kanzel, Bad Sachsa	55	1o	4,3				
1o. Rhyolith, Scheffeltalsköpfe	1o5	17	2,2				
11. Grauwacke, Scheffeltalsköpfe	1o5	15	2,3	-	3,o	-	(FeS_2)
Durchschnitt:							
Brocken Granit	6o	13	1,3				
Rhyolithe	6o	15	3,8				

a) Bei der chemischen Abtrennung der Sulfide ist die Reaktion des Pyrit so träge, daß er teilweise oder ganz erst in einer zweiten Reaktion zusammen mit den Sulfaten (Rest-S) reagiert.

Schwarzwald - Vogesen	R F A Schmelze ppm S	Ausbeute Präparation ppm S	Gesamt-S $\delta^{34}S$ ‰	Sulfid-S $\delta^{34}S$ ‰	Rest-S $\delta^{34}S$ ‰	Mittel aus Sulfid + Rest	Sulfide ( ) Spur * viel
1. Diatekt.Gneis, 250m S Oberried	510		5,8				
2. Diatekt.Gneis, 1500m S Oberried	170		6,9				
3. Orthogneis, Klippen Muggenbrunn		27	4,5	4,4	5,2	4,9	
4. Anatekt. Gneis, 2km SSW Muggenbr.	220		4,9				
5. Rand Granit, 500m S Schlechtnau	2300	1840	2,7	-	3,1	-	FeS_2 *
6. Dkl.Scholle im Mambacher Granit, 1km NW Wembach	420	45	2,4	2,4	1,2	1,8	
7.Diatekt.Gneis d. Wiesen-)hell Wehratals, 1km S Wembach)dunkel	125 135	17 26	1,9 3,5				
8. Mambacher Granit, Zell-Hausen	115	14	2,8				
9. Cordieritf.Gneis, Wehr-Bergalingen	85	15	4,3				
10. Albtal Granit(Süd), 500m SW Bergal.	100	11	4,1				
11. Albtal Granit(Nord), Murgtal-Wns	110	12	2,1				
12. St. Blasier Granit, Goldebühl	190	25	2,4	1,9	3,3	2,7	
13. Lenzkirch-Steina Granit, E Seebrugg	150	22	2,1				
14. Schluchsee Granit, W Staumauer	125	18	1,9				
15. Bärhalde Granit, Feldbergstr.	90	12	8,6 (4)				
16. Triberger Granit,"Schöne Aussicht"	120	10	3,8				
17. Granit Andlau Nord , Vogesen Süd	115 125	22	3,8	3,4			
Durchschnitt: Granite	125	16	2,9				
Gneise	240	26	4,3				

Fichtelgebirge/ Böhm. Masse	R F A Schmelze ppm S	Ausbeute Präparation ppm S	Gesamt-S $\delta^{34}S$ ‰	Sulfid-S $\delta^{34}S$ ‰	Rest-S $\delta^{34}S$ ‰	Mittel aus Sulfid + Rest	Sulfide () Spur * viel
1. Porphyr.Granit, Weißenstadt - Marktleuthen, Stbr.Bibersberg, Fichtelgebirge	155	4o	2,9				
2. Kösseine Granit, Kleinwendern	315	15o	o,8	o,9	2,o	1,1	$FeS(FeS_2)$
3. Granit Epprechtstein, Fichtelgeb.	1oo		1,8				
4. Granit Grafenstein, Fichtelgeb.	25o	51	2,8	3,2	2,6	2,8	
5. Granit Henneberg b. Schmiedeberg, Thüringer Wald		24					
6. Granit Eibenstock, St. Auehammer, SW Aue, Erzgebirge		17	3,8				
7. Granit Karlsbad, Postneubau	13o	18	3,o				
8. Granit Falkenberg, Stbr. b. Hohenwald, Oberpfälzer Wald		5					
9. Granit Flossenbürg N der Burg fein	95	12					
9. Granit Flossenbürg N der Burg grob	14o	75	5,6				(FeS_2)
1o. Granit Altenhammer, NE Weiden			-3,3				
11. Granit Leuchtenberg fein	29o	151	-o,5	-o,4	-	-	
11. 5oom W Leuchtenberg grob	2oo	91	-3,2	-1,9	-3,5	-3,o	
12. Granit Oberviechtach, Stbr. bei Obermurach, Oberpfälzer Wald		5					
13. Redwitzit, Stbr. "Im Steinich" bei Röthenbach, W Arzberg, Fichtelgebirge	92o	362	2,o	2,2	-	-	

Fichtelgebirge/ Böhm. Masse	R F A Schmelze ppm S	Ausbeute Präparation ppm S	Gesamt-S $\delta^{34}S$ ‰	Sulfid-S $\delta^{34}S$ ‰	Rest-S $\delta^{34}S$ ‰	Mittel aus Sulfid + Rest	Sulfide () Spur * viel
14. Redwitzit, NE Wetterberg, 250m SE Laub, Oberpfälzer Wald	870	621	0,5	0,8	-	-	
15. Redwitzit, NE Höhe 643m, ENE Lauterbach, Oberpfälzer Wald	350	100	3,0		-	-	
16. Granit von Regenpechstein, Bayr.W.		15					
17. Granit 1km NE Gumping zwischen Rossbach u. Treidling, Bayr.Wald		10	2,1				
18. Granit Metten, Stbr. N Laufmühle, Vord. Bayr. Wald			6,1				
19. Granit Saldenburg, Einzendoblmühle, E Eging, Bayr. Wald			1,0				
20. Granit Hauzenberg, Albrechtsbruch 1 SE Waldkirchen, Passauer Wald	145	16	3,1				
21. Granit Schärding, Bnf Allerding, südl. Sauwald, Oberösterreich	425	291	-1,6	-1,3			
22. Granit Weinsberg, W Naarntal, 600m N Schartmühle, Oberösterr.	195	10	0,8				
23. Granit Rastenberg, Stbr. 500m E Bnf Echsenbach, Niederösterr.	820		2,4				
24. Granodiorit Freistadt, N Lasberg Kerntyp : und	140	17	-2,0				
25. 5km NE St. Ostwald, Randfazies :	290	250	-2,7	-3,5	-2,6	-3,3	
Durchschnitt : Granite/ Granodiorite	245	66	1,2	0,7	-0,4		
Redwitzite	715	361	1,8	1,5	-		

Aarmassiv	RFA Schmelze ppm S	Ausbeute Präparation ppm S	Gesamt-S $\delta^{34}S$ ‰	Sulfid-S $\delta^{34}S$ ‰	Rest-S $\delta^{34}S$ ‰	Mittel aus Sulfid + Rest	Sulfide () Spur * viel
1. Triasdolomit , Innertkirchen		13o	12,9	1o,6	21,3	14,1	
2. Innertkirchner Granit Äußere Urweid 1	85o	127	2,o	1,9	4,1	2,8	
3. Innertk. Granit 2	94o	724	-2,3	-2,9	-	-	(FeS_2) FeS*$CuFeS_2$
4. Innertk. Granit 3	33o	17o	2,5	2,3	-	-	
5. Innertk. Granit 4	224o	474	13,2	12,9	1o,4	12,6	FeS_2*FeS, $CuFeS_2$
6. Innertk. Granit 5	23oo	269	5,4	5,1	6,2	5,2	
7. Innertk. Granit 6	188o	125o	-1,9	-2,2	-	-	
8. Innertk. Granit 7	217o	355	5,1	5,2	6,5	5,6	(PbS) FeS_2*, $CuFeS_2$
9. Biotitgneis, Gutiannen	116o	95o	-o,9	-2,9	-2,2	-2,8	FeS*$CuFeS_2$(FeS_2)
1o. Mittagfluh Granit, Tschingelbrücke	6o	18	1,3				(FeS_2)
11. Biotitgneis, 2,8km N KW Handegg	117o	925	-6,o	-6,2	-6,o	-6,1	
12. Zentraler Aaregranit, 13,okm S Innertkirchen	165	19	-1,2				
13. Z.A.G. 16,2km S I.	215	12	3,3				
14. Z.A.G. Stauw. Räterichsboden	125	15	-2,4				
15. Z.A.G. Sommerloch, 5ow N Tunnel	28o	13	-1,3				FeS_2
16. Grimselgranit, Sommerloch, 3oow S Tunnel	3o5	25	2,4	3,1	2,4	2,9	
17. G.G. N Hotel Grimselhospiz	33o	28	3,3	3,5	-	-	(FeS)sek.(FeS_2)
18. G.G. Grimselpass	32o	14	-3,3				

Aarmassiv	RFA Schmelze ppm S	Ausbeute Präparation ppm S	Gesamt-S $\delta^{34}S$ ‰	Sulfid-S $\delta^{34}S$ ‰	Rest-S $\delta^{34}S$ ‰	Mittel aus Sulfid + Rest	Sulfide ( ) Spur * viel
19. Adergneis, N Hotel Alpenrösli	150	13	-2,7	-2,9	-	-	
20. Gneis, Hotel Grimselblick	145	18	-2,2				
21. Südlicher Aaregranit, Hotel Grimselblick	135	13	3,8				
22. Zentraler Aaregranit, Belvédère	160	15	3,3	3,1	2,7	3,0	(FeS_2)
23. Aaregranit, Gurtnellen	125	15	2,6				
24. Aaregranitgneis, Teufelsbrücke	140	13	1,9				
25. Biotitgneis, Göschenertal	395	86	2,2	2,7	1,3	2,6	FeS, FeS_2
26. Aaregranitgneis, Göschenertal	215	12	6,1	6,4	-	-	($FeS, CuFeS_2$)
Durchschnitt : Innertkirchner Granit	1530	482	3,4	3,2	6,8		
Nördl. Biotitgneis	1170	938	-3,4	-4,5	-4,1		
Zentr. Aaregranit	195	15	-0,4				
Grimselgranit	320	22	0,8				

Alpen außer Aarmassiv	RFA Schmelze ppm S	Ausbeute Präparation ppm S	Gesamt-S $\delta^{34}S$ ‰	Sulfid-S $\delta^{34}S$ ‰	Rest-S $\delta^{34}S$ ‰	Mittel aus Sulfid + Rest	Sulfide ( ) Spur * viel
1. Rotondo Granit, Gerental	120	13	6,8				
2. Aplit im Rotondo Granit, Gerent.	105	14	8,5				
3. Fibbia Granitgneis, Hotel Hospiz	100	11	2,7				
4. Fibbia Granitgn. Alpe di Rodont	105	15	2,2				
5. Gamsboden Granitgn. Brüggloch	130	16	2,1				
6. Gurschen Gneis, Kämmleten	95	2					
7. Serpentinit, Kämmleten	925	197	0,4				
8. Mte Rosa Granit (biotitreich)	130	30	8,6				
9. Mte Rosa Granit (feinkörnig)	50	15	8,2				
10. Granit Orta - See	60	18	2,2				
11. Granit Baveno, Oltrefiume	40	1					
12. Granit Mt Orfano	30	15	1,9				
13. Granit Baveno	5	3	2,0				
14. Granodiorit, Camponi	135	37	3,8				
15. Granit Bergell b. Novate	5	5	5,2				
16. Tonalit, Melirolo	200	30	0,7				
17. Albitgranit Stubenberg, Steiermark	320	310	5,4	5,6	5,9	5,6	
18. Peridotit Finero	190	15	-1,4				
19. Peridotit Provola	2650	2310	-2,6	-2,1	-1,9	-2,1	
20. Gabbro Anzola	1160	725	-1,9				
Durchschnitt : Granite/Granodiorit	80	41	4,8				
Gneise	110	11	2,3				
Peridotite, Gabbro, Serpentinit	1230	812	-1,4				

Norwegen	RFA Schmelze ppm S	Ausbeute Präparation ppm S	Gesamt-S $\delta^{34}S$ ‰	Sulfid-S $\delta^{34}S$ ‰	Rest-S $\delta^{34}S$ ‰	Mittel aus Sulfid + Rest	Sulfide (·) Spur * viel
A. Oslo - Region							
1. Grefsen Syenit, Ammerud 1, Oslo	180	19	5,7				(FeS_2)
2. Grefsen Syenit, Ammerud 2	210	11	6,9				FeS_2
3. Grefsen Syenit, Ammerud 3	610	155	6,9	6,7	7,1	7,0	
4. Grefsen Syenit, Stig, Oslo	465	37	6,3	4,8	4,6	4,7	FeS_2
5. Rhombenporphyr RP1, Grefsenåsen	200	63	0,6	1,4	-	-	(FeS_2)
6. Grorudit, Stornaug, Oslo	150	58	5,8	6,7	4,3	5,9	
7. Nordmarkit, Breisjoen 1	280	92	10,3	-	10,4	-	
8. Nordmarkit, Breisjoen 2	30	19	8,1				
9. Drammen Biotitgranit, S Asker	75	14	-2,2				(FeS_2)
10. Rhyolith, Linnestad	90	21	11,7	-	12,6	-	
11. Ignimbrit, Ramnes - Caldera	1830	192	-7,6	-7,8	-6,1	-7,0	FeS_2 *
12. Larvikit, Klåstad, Larvik	405	180	1,0	1,3	-	-	FeS, ($CuFeS_2$)
13. Larvikit, Tvedalen, 10km W Larvik	385	150	1,0	1,4	1,3	1,4	
14. Larvikit, Oleberg, Larvik	405	150	2,2	2,4	3,4	2,6	(FeS, $CuFeS_2$)
15. Laurdalit, Lågendal, 12km N Larvik	1220	141	5,4	5,6	5,7	5,6	FeS_2

Norwegen	RFA Schmelze ppm S	Ausbeute Präparation ppm S	Gesamt-S $\delta^{34}S$ ‰	Sulfid-S $\delta^{34}S$ ‰	Rest-S $\delta^{34}S$ ‰	Mittel aus Sulfid + Rest	Sulfide () Spur * viel
B. Südnorwegen							
16. Grimstad Granit, S Kroken	140	18	3,3	0,6	5,4	3,3	-
17. Grimstad Granit, N Fjaere	625	121	1,8	-1,6	6,7	3,9	(FeS_2,$CuFeS_2$)
18. Grimstad Granit, N Rønnes	2130	180	1,9	-2,6	4,6	3,8	($CuFeS_2$)
19. Grimstad Granit, Rønnes	235	15	0,0				FeS_2 "
20. Granit Åmli (hell)	15	10	3,9				(FeS_2)
21. Granit Åmli (dunkel)	245	45	4,8	5,0	3,6	4,8	(FeS,FeS_2,$CuFeS_2$)
22. Agmatit, Åmli	215	77	2,8	3,1	4,9	3,5	(FeS_2)
23. Charnockit, Hovdefjell	750	376	3,9	4,0	2,7	4,0	FeS($CuFeS_2$,FeS_2)
24. Charnockit. Augengneis, Übergs-moen	535	195	6,2	6,4	6,0	6,1	(FeS)sek.FeS_2
C. Übriges Skandinavien							
25. Trondhjemit, Stören	45	14	1,5				($CuFeS_2$,FeS_2)
26. Bohus Granit, Bovallstrand, S	545	111	4,0	3,7	3,9	3,8	
27. Rapakiwi, Uhlu, S Rauma, Finnland	110	11	4,4				
Durchschnitt : Grefsen Syenit	365	56	6,5	5,8	5,9	5,9	
Larvikit	400	160	1,4	1,7			
Grimstad Granit	780	84	1,8	-1,2	5,6	3,7	
Charnockit	640	286	5,0	5,2	4,4	5,0	
Oslo-Region	340		3,0				

Cévennen		R F A Schmelze ppm S	Ausbeute Präparation ppm S	Gesamt-S $\delta^{34}S$ ‰	Sulfid-S $\delta^{34}S$ ‰	Rest-S $\delta^{34}S$ ‰	Mittel aus Sulfid + Rest	Sulfide () Spur * viel
1. Glimmerschiefer	bei km 7,8		19o	2	-			
2.	9,2		2o5	-	-			
3.	9,3		17o	14	9,5			
4.	1o,3		15o	17	3,6			
5.	11,13		-	15	5,7			
6.	12,7		94o	47o	3,5	3,6	2,7	2,9
7.	12,8		42o	192	6,4	-	7,9	-
8. Gneis	bei km 14,85		185	58	1,6	-	o,1	-
9.	15,o		37o	54	-1,8	-2,7	-1,5	-1,7
1o.	15,9		91o	91	3,8	-	4,3	-
Durchschnitt :								
Glimmerschiefer			345	117	5,7			
Gneise			49o	68	1,2		1,o	

Keuper-Profil, Schweiz		RFA Schmelze ppm S	Ausbeute Präparation ppm S	Gesamt-S $\delta^{34}S$ ‰	Sulfid-S $\delta^{34}S$ ‰	Rest-S $\delta^{34}S$ ‰	Mittel aus Sulfid + Rest	Sulfide ( ) Spur * viel
187.	Roter Keuperton,)Dachziegelwerk	315	130	13,8*	-	13,0	-	
188.	Heller Keuperton,)Frick, b. Basel	325	140	- 4,5				
191.	Roter Mergelschiefer und	135	25	12,3*	-	8,0	-	
193.	Ob. Tonschiefer, dolomitführend, Bachbett oberhalb Quarten	300	125	21,3	-	21,1	-	
195.	Tonschiefer, Klausenpaß Bachbett W Paß (F 289)	115	12	9,3*				
196.	Tonschiefer mit Pyrophyllit Profil Paßhöhe (F 67)	135	13	11,6*				
199.	Roter Tonschiefer (Chloritoid-arm),	100	14	8,2*				
201.	Tonschiefer (Chloritoid-reich) und	100	13	2,8*				
202.	Tonschiefer, Garvera, obh. Disentis	245	19	- 1,1*				
203.	Margarit-Schiefer, Lias W Ufer Lukmanier-Stausee	1130	900	-19,0	-19,7	-	-	
205.	Ob. Tonschiefer, E Ufer (n. Staum.)	660	850	4,1	3,4			
206.	Disthen-Staurolith-Paragonit-Chloritoid-Muskovit-Schiefer, Casaccia (F 160/161)	375	200	- 1,3*	- 2,4			
212.	Granat-Staurolith-Schiefer, Bronico (F 315) Grenzbereich Trias - Lias	130	18	- 7,9*	- 7,1			
Durchschnitt: Keuper		205	64	5,9	-			

Die mit * versehenen Proben sind für die Abbildung Seite 52 verwendet worden.

Metamorphite , Schweiz	R F A Schmelze ppm S	Ausbeute Präparation ppm S	Gesamt-S $\delta^{34}S$ ‰	Sulfid-S $\delta^{34}S$ ‰	Rest-S $\delta^{34}S$ ‰	Mittel aus Sulfid + Rest	Sulfide () Spur * viel
225. Ultrabasit im Serpentinit, Stockknubel / Zermatt	115	15	6,2				
227. Serpentinit, Stockknubel	735	420	8,4	8,2	7,4	7,5	
228. Amphibolit. Eklogit, "	465	300	5,4	4,6	2,3	4,1	
229. Amphibolit, "	850	640	1,0	0,7	-0,4	0,5	
230. Flasergabbro, Fluhalp, Unt. Rothorn / Zermatt	215	65	8,8	9,0	-	-	
232. Eklogit. Gabbro, Pfulwe-Pass	310	18	8,5	-	6,6	-	
234. Metam. Pillow-Lava, "	115	17	6,0				
235. Glaukophan-Eklogit, "	305	36	7,8				
236. Eklogit. Gabbro, "	375	66	10,7	-	9,3	-	
237. Pillow-Lava, Pfulwe, obh. Seitenmoräne	-	105	5,0	-	6,4	-	
Durchschnitt	390	142	6,8				

5. Diskussion der Ergebnisse

5.1 Schwefelgehalte

Auf der Tabelle Seite 21 sind die Schwefelgehalte von 12 internationalen Standard-Referenzproben zusammengestellt.
Die großen Unterschiede der Literaturwerte sind besonders auffällig. Die Bestimmungen dieser Arbeit liegen jeweils innerhalb jener Meßwertspannen. Es wurden hierbei nur die Analysenwerte aus den Schmelzen angegeben, denn für die untersuchten Schwefelphasen gibt es nur eine Eichkurve statt mehrerer bei den gepreßten Tabletten.
Für diese Tatsache sind verschiedene Faktoren maßgebend :
Einmal sind es sicherlich Korngrößeneffekte, die sich in den Unterschieden der Eichkurven zwischen dem chemisch gefällten $BaSO_4$ und dem grobkristallinen $BaSO_4$ äußern und die sich auch während des Mischens und Reibens in der Achatschale nicht egalisieren lassen.
Zum anderen ist der Schwefel als Sulfid in den gepreßten Tabletten so inhomogen verteilt und nicht fein genug, daß keine statistische Verteilung des Schwefels auf der Tablettenoberfläche gewährleistet ist im Gegensatz zu der weitaus homogeneren Verteilung innerhalb einer Schmelze.

Weiterhin wird die $S_{K\alpha}$-Strahlung durch unterschiedliche Absorptionsbedingungen beeinflußt. Bei gleicher S-Konzentration nimmt die Strahlungsintensität in der Reihenfolge ab :

$FeS_2 > FeS > PbS$, d.h. mit dem Massenverhältnis Schwefelion zu Kationen.

In der folgenden Tabelle sind die Mittelwerte aus den Analysen der Proben dieser Arbeit für einige wichtige Gesteinstypen zusammengestellt und mit Literaturwerten verglichen :

	Mittel ppm S ± 1σ
Alle Literaturangaben von Graniten :	
GA, GH, GR, G-2, GM	18o
Empfohlene Werte von GA, GH, GR, G-2	96
Diese Arbeit : GA, GH, G-2, JG, GM	15o
55 europäische Granite (RFA, Schmelze)	18o ± 15o
5 Granodiorite "	16o
25 Granite, 4 Granodiorite, 2 Quarzdiorite (Ricke, 196o, titrimetr.)	29o
6 Rhyolithe (RFA, Schmelze)	1oo
16 Liparite, 8 Obsidiane (Ricke, 196o)	19o
1o Syenite/Monzonite (RFA, Schmelze)	42o ± 325
1 Syenit, 23 Nephelinsyenite (Ricke, 196o)	44o
48 Nephelinsyenite (Nockolds, 1954)	36o
BR, BCR, JB, BM (RFA, Schmelze)	315
" (alle Literaturwerte)	29o
SiO_2 - arme Magmatite (ber. von Ricke)	36o
37 Granitgneise, Gneise, Glimmerschiefer und andere Metamorphite	425 ± 375

Granite führen fast doppelt so viel Schwefel wie ihre Effusiv-Äquivalente, die Rhyolithe (Liparite), deren Schmelzen an der Erdoberfläche wesentlich stärker entgasen konnten. Rickes Werte liegen um 11o bzw. 9o ppm S höher. Dagegen haben Basalte im Mittel 1oo ppm S mehr als Granite.

Die Syenite/Monzonite haben mit durchschnittlich 42o ppm S den höchsten S-Gehalt der Plutonite (von Nosean- und Hauyn-führenden Gesteinen abgesehen). Ihr S-Häufigkeitsfeld ist fast gleich mit jenem von Metamorphiten.

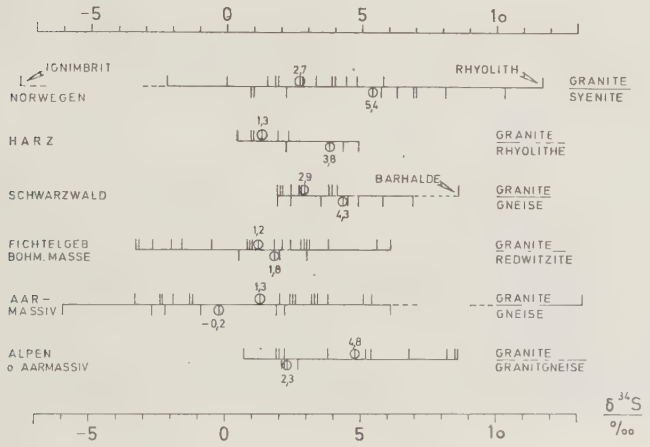
5.2 Übersicht der $\delta^{34}S$ - Werte

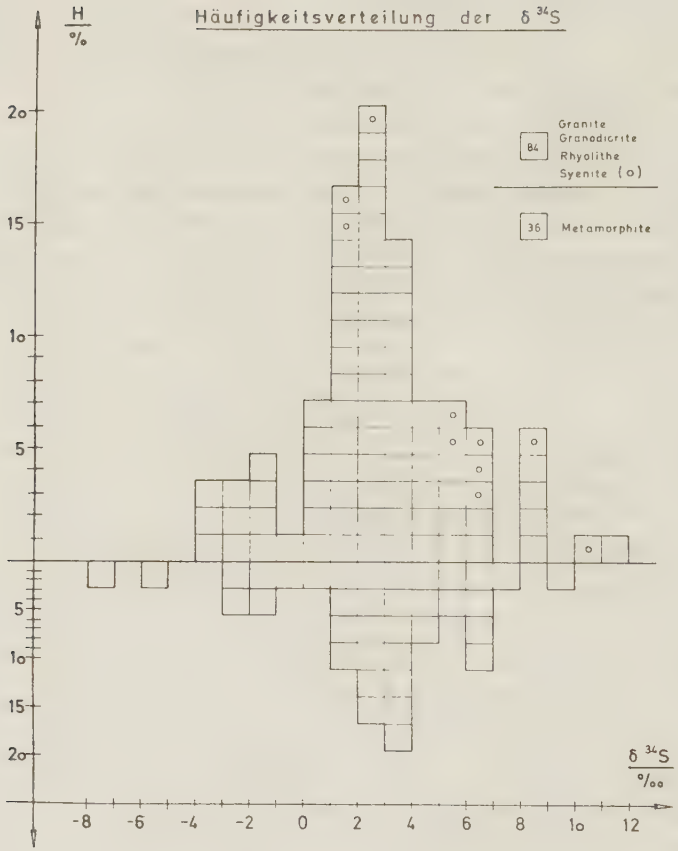
Die auf den Seiten 23 bis 34 zusammengestellten δ-Werte von Graniten, Syeniten und Gneisen sollen im folgenden diskutiert werden.

Aus der regionalen Zusammenstellung aller Messungen (Abb. unten) ergibt sich für Granite ein δ-Streubereich von -4 bis +9 ‰, der für Metamorphite erstreckt sich von -8 bis +10 ‰ (Abb. Seite 38). Hinsichtlich der δ-Werte unterscheiden sie sich im Mittel nicht :

	$\delta^{34}S$ ‰	1σ ‰
63 Granite	+2,5	± 2,7
36 Metamorphite	+2,5	± 3,6
6 Rhyolithe	+4,9	
10 Syenite/Monzonite	+5,4	± 3,1

Dennoch gibt es regionale Unterschiede, auf die hier kurz eingegangen werden soll.





Die Veränderungen im Isotopenverhältnis und die Fraktionierungen werden durch verschiedene chemische Austauschreaktionen zwischen Sulfat und Sulfid und zwischen den Sulfiden untereinander während der Kristallisation des Magmas und bei den Prozessen der Metamorphose bestimmt, weiterhin durch den pH-Wert der Lösungen, die Temperatur und durch den Sauerstoffpartialdruck.

Die Isotopenaustauschreaktion zwischen H_2S und SO_2 lautet :

$$^{32}SO_2 + H_2{}^{34}S \rightleftharpoons {}^{34}SO_2 + H_2{}^{32}S$$

Das chemische Gleichgewicht dieser auch im Magma gelösten Gase wird durch Druck und Temperatur bestimmt :

$$H_2S + 2H_2O \underset{p}{\overset{T}{\rightleftharpoons}} SO_2 + 3H_2$$

Z.B. bei einem Druck von 1bar und Temperaturen zwischen 900 und 1200 °C beträgt das Verhältnis $SO_2 : H_2S \approx 12 : 1$ (Heald et al.,1963).
Der Isotopen-Fraktionierungsfaktor zwischen SO_2 und H_2S ist dann immerhin noch 1,004, entspricht also einem δ-Unterschied von 4 ‰. Dieser Fraktionierungsfaktor ist unabhängig vom $\delta^{34}S$ des Gesamtschwefels in dem System.
Bei hoher Temperatur und niedrigem Druck verläuft die Reaktion nicht nur zugunsten von SO_2, sonders dieses SO_2 ist auch noch an ^{34}S gegenüber H_2S angereichert. Mit steigendem Druck verschiebt sich das chemische Gleichgewicht in Richtung auf H_2S. Das Partialdruckverhältnis H_2S : SO_2 beträgt bei 1000 bar und 900 °C 100 : 1 , bei 2000 bar 1000 : 1 (Heald,1968).

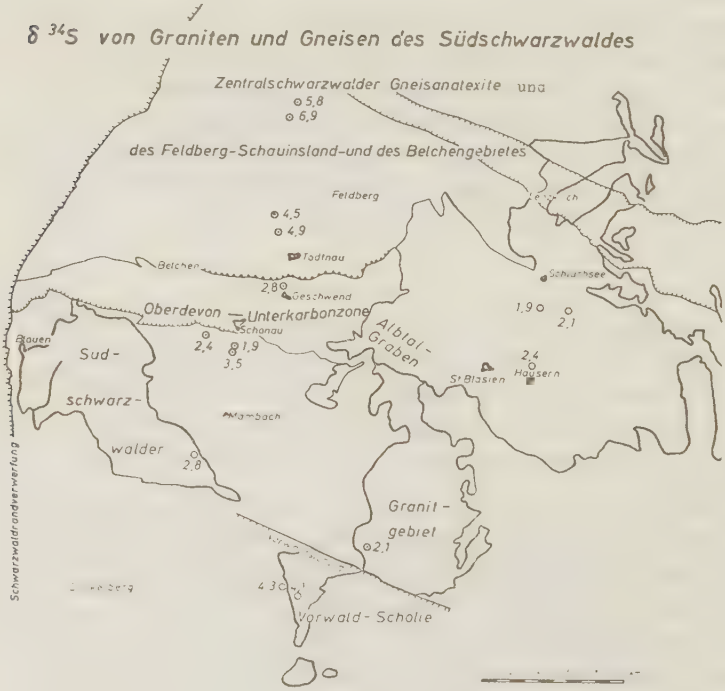
Harz :

Die Proben vom Brocken-Granit ergeben einen δ-Mittelwert von +1,3 ‰ mit einem kleinen Streubereich von ±1 ‰. Nielsen (1968) bestimmte aus vier Proben einen Mittelwert von +1,2 ‰. Dagegen haben die Südharzer Rhyolithe aus dem Rotliegend-Vulkanismus einen δ-Wert von +3,8 ‰.
Schneider (1963) untersuchte diese Rhyolithe und fand, daß die Schmelze infolge der hohen Temperatur der Lava arm an leichtflüchtigen Bestandteilen gewesen sein mußte. Die niedrige Viskosität zeigt sich durch gut ausgebildete Fließstrukturen. So konnten die Rhyolithe einen Verlust von "leichtem" Schwefel durch bevorzugte Entgasung von H_2S erlitten haben.

Schwarzwald :

Die Granite besitzen einen engen δ-Streubereich mit einem Mittelwert von +2,9 °/₀₀. Nur der Bärhalde-Granit macht mit einem δ-Wert von +8,6 °/₀₀ eine Ausnahme.

Die Gneisanatexite haben um durchschnittlich 2,5 °/₀₀ höhere δ-Werte als die Granite und alle Gneise zusammen liegen mit δ = +4,3 °/₀₀ deutlich höher. Die Gneise enthalten zudem doppelt so viel Schwefel wie die Granite (Ausnahme : Rand-Granit).



Fichtelgebirge / Böhmische Masse :

Die δ-Werte der Granite umspannen einen weiten Bereich von -3,3 ‰ bis +6,1 ‰ mit einem Mittelwert von +1,2 ‰ (Brocken-Granit: +1,3 ‰). Die Redwitzite lassen sich in ihren δ-Werte nicht von den Graniten unterscheiden, ihre S-Gehalte sind aber im Mittel dreimal höher.

Aarmassiv :

Im Aarmassiv nimmt der alpine Metamorphosegrad von NW gegen SO zu, senkrecht zum allgemeinen Streichen des Massivs. Untersuchungen an Proben eines Querprofils durch den zentralen Teil des Massivs entlang der Grimselroute sollten klären, ob unterschiedliche Metamorphosegrade oder genetische Beziehungen zwischen den verschiedenen Gesteinen an den $\delta^{34}S$-Werten erkennbar sind.
Der Innertkirchner "Granit" im NW gehört nach Hügi (1956) zum herzynischen Zyklus und ist ein kontaminiertes Gestein, in dem homogene Partien selten sind. Es dominieren schlierige oder aplitisch-pegmatitisch beschaffene Felspartien, große und kleine Schollen von Biotitgneis, Biotithornfels, Amphibolit, Marmor und Kalksilikatfels. Die δ-Werte und die für Granite ungewöhnlich hohen S-Gehalte (153o ppm S) spiegeln diese Heterogenität wider. Die 7 δ-Werte streuen ohne systematischen Trend zwischen -2,3 und +13,2 ‰ entlang einer Aufschlußstrecke von 32o Metern.
Die anschließenden Biotitgneise der kristallinen Schieferhülle haben S-Gehalte von 117o ppm S, unterscheiden sich aber in den δ-Werten (-o,9 bzw. -6,o ‰).
Zwischen jene Gneise ist der Mittagfluh-Granit eingedrungen, der als SiO_2-reicher Abkömmling des Zentralen Aaregranits gilt. Er besitzt genau wie der Brocken-Granit (Harz) 6o ppm S und einen δ-Wert von +1,3 ‰ .
Nach SO folgt der Zentrale Aaregranit, der ganz im Bereich der alpinen Metamorphose gelegen hat, mit recht unterschiedlichen δ-Werten von -2,4 bis +3,3 ‰ und S-Gehalten um 2oo ppm S.

Für den anschließenden Grimselgranit, die südliche , SiO_2-ärmere Randfazies des Zentralen Aaregranits, ergeben sich vergleichbare δ-Werte von -3,3 bis +3,3 ‰, aber um 100 ppm S höhere Schwefelgehalte.
Der anschließende Südliche Aaregranit hat einen δ-Wert von +3,8 ‰, der Aaregranit bei Belvédère von +3,3 ‰, der von Gurtnellen von +2,6 ‰.
Deutet man die negativen δ-Werte als Einflüsse aus der Schieferhülle des Massivs, so liegt der Durchschnitt für den Aaregranit (5 Proben) bei δ = +3,3 ‰ und 190 ppm S.

Alpen (ohne Aarmassiv) :

Im zentralen Teil des südlichen Gotthardmassivs liegen der Rotondogranit, der Fibbia- und der Gamsboden-Granitgneis. Während ihre S-Gehalte zwischen 100 und 130 ppm S (5 Proben) auffallend ähnlich sind, unterscheiden sich ihre δ-Werte beträchtlich:

+6,8 und +8,5 ‰ (Rotondogranit)
+2,7 und +2,2 ‰ (Fibbia-Granitgneis)
+2,1 ‰ (Gamsboden-Granitgneis)

So besaß jener entweder ein anderes Ausgangsmaterial mit einem anderen $\delta^{34}S$, und/oder die Druck- und Temperaturbedingungen während der Bildung waren so verschieden, daß sich diese $\delta^{34}S$-Unterschiede ergaben.

Weitere Proben stammen aus dem Monte Rosa - Massiv und aus der Ivrea-Zone, südlich der Insubrischen Linie. Die δ-Werte für die Granite von Baveno(+2,0 ‰), Mont Orfano (+1,9 ‰) und Orta-See (+2,2 ‰) liegen sehr dicht beieinander und markieren einen deutlichen Unterschied von 6 ‰ zu den ebenfalls herzynischen Monte Rosa-Graniten (+8,2 und +8,6 ‰).
E. Niggli (1967) bringt den Granodiorit von Camponi mit den Granitintrusionen von Baveno und Mont Orfano in Verbindung. Dagegen lassen die δ-Werte keine direkte Beziehung erkennen, denn der Unterschied von 1,7 ‰ ist deutlich und auch der S-Gehalt ist gegenüber den Graniten mehr als doppelt so hoch.
Die gleichaltrigen Peridotite von Finero (-1,4 ‰), von Provola (-2,6 ‰) und der Gabbro von Anzola (-1,9 ‰) unterscheiden sich in ihren δ-Werten nur wenig, während ihre S-Gehalte äußerst verschieden sind.

Norwegen :

Vor 276 ± 7 M.J. (Perm) intrudierten und kristallisierten in der Oslo-Region innerhalb einer kurzen Zeitspanne komagmatische, plutonische Gesteine mit SiO_2-Gehalten zwischen 50 und 77 %. Hierzu gehören neben Graniten und Nephelin-Pegmatiten nach abnehmendem Anorthitgehalt geordnet : Larvikite, Lardalite, Nordmarkite und Ekerite (Barth, 1962).
Mit Hilfe von $^{87}Sr/^{86}Sr$-Untersuchungen kommen Heier und Compston (1969) zu dem Schluß, daß der Ursprung des gemeinsamen Magmas in der tiefen Kruste oder dem oberen Mantel lag. Die $(^{87}Sr/^{86}Sr)_0$-Werte lassen auch für die Granite keinen anderen Ursprung oder ein anderes Alter erkennen. Eine Aufnahme von präkambrischen Graniten und Gneisen und von paläozoischen Sedimenten, in welche die Plutonite eindrangen, schließen die beiden Autoren aus.
Trotz der einheitlichen $(^{87}Sr/^{86}Sr)_0$-Werte jener magmatischen Gesteine (vgl. Seite 55) zeigen sie untereinander große $\delta^{34}S$-Unterschiede :
Dies ist ein Zeichen dafür, daß die δ-Werte mehr Auskunft über die verschiedenen Bildungsbedingungen (Offenheit des Systems, Druck und Temperatur) liefern als über den Ursprung des Materials.

Der zu den allerersten magmatischen Produkten gehörende Rhombenporphyr RP1 hat den mit Basalten vergleichbaren Wert von +0,6 ‰ .
Die später gebildeten Larvikite, flächenmäßig mit etwa einem Viertel am häufigsten, ergeben einen δ-Mittelwert von +1,4 ‰ . Es folgen die Lardalite (+5,4 ‰), die Grefsen-Syenite (+6,5 ‰) und die Nordmarkite (+9,2 ‰).

Mit der Differentiation des Magmas haben sich die δ-Werte der Ausscheidungsprodukte also laufend erhöht.
Der Rhyolith von Linnestad dürfte mit +11,6 ‰ noch später differentiiert sein. Auch der Grorudit mit $\delta^{34}S$ = +5,8 ‰ paßt in diese Reihe, während der Drammen-Biotitgranit nicht in diese Serie zu gehören scheint, denn sein $\delta^{34}S$ von -2,2 ‰ deutet auf andere genetische Bedingungen hin.

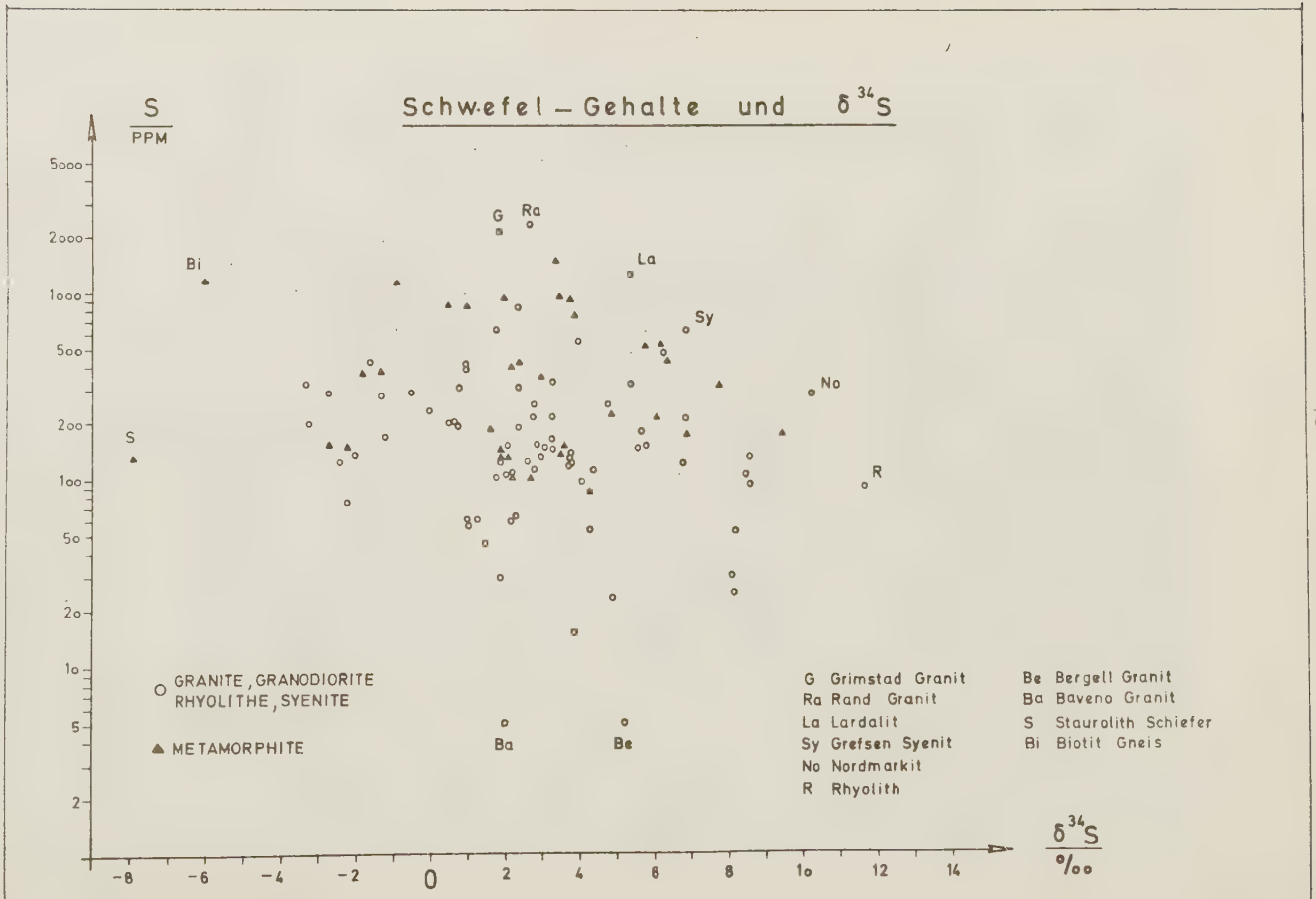
In der Literatur sind einige Fälle beschrieben worden, bei denen partielle Mobilisation zu Isotopenfraktionierungen und zu einem allmählichen Anstieg der $\delta^{34}S$-Werte in einem Magma führen :
Smitheringale und Jensen (1963) stellten bei ihren Untersuchungen von tholeiitischen Basalten fest, daß die Isotopenfraktionierung des Schwefels während der frühen und mittleren Stadien der Kristallisation vernachlässigbar klein ist. Erst die Sulfide der Spätausscheidungen zeigen progressive Anreicherungen an ^{34}S bis zu einem $\delta^{34}S$ von +11 ‰.
Thode et al. (1962) erhielten aus dem Insizwa-Gabbro, Südafrika, für Sulfide an der Basis ein $\delta^{34}S$ = -2,6 ‰ und 1300 Meter höher ein $\delta^{34}S$ = +3,6 ‰.

Nach den von Barth (1962) angegebenen Flächenanteilen für die einzelnen Gesteine ergeben sich für die Magmatite des Oslo-Gebiets Mittelwerte von $\delta^{34}S$ = +3,0 ‰ und 340 ppm S.

5.3 Der Einfluß der Metamorphose

Während Granite und Metamorphite den gleichen $\delta^{34}S$-Mittelwert von +2,5 ‰ besitzen, ist der S-Gehalt der Granite im Mittel nur etwa halb so groß wie der von Metamorphiten (180 bzw. 425 ppm S). Die Meßwerte aller Proben zeigt die Zusammenstellung auf der folgenden Seite. Es ist nicht zu erkennen, daß hohe/niedrige S-Gehalte auch mit hohen/niedrigen δ-Werten verknüpft sind.

Jetzt wäre die Frage zu stellen, wie der Gehalt und die Isotopenzusammensetzung des Schwefels von Sedimenten durch die Metamorphose beeinflußt werden. Immerhin besitzen Sedimente im Mittel 1900 ppm S (Ricke, 1960), sie verlieren also durchschnittlich etwa 80 % davon durch die Metamorphose. Der große Streubereich der δ-Werte von Sedimenten wird ebenfalls eingeengt.
Um diese Frage näher zu untersuchen, wurde ein Gesteinsprofil aus den Cévennen und eines aus der Schweiz ausgewählt, an denen ein fortschreitender Metamorphosegrad mineralogisch feststellbar ist. Außerdem wurden metamorphe SiO_2-arme Gesteine aus der Gegend von Zermatt/Schweiz untersucht.


Schwefel – Gehalte und $\delta^{34}S$
S / PPM
5000
2000
1000
500
200
100
50
20
10
5
2
G
Ra
La
Bi
Sy
No
S
R
Ba
Be
GRANITE, GRANODIORITE
RHYOLITHE, SYENITE
METAMORPHITE
G Grimstad Granit
Ra Rand Granit
La Lardalit
Sy Grefsen Syenit
No Nordmarkit
R Rhyolith
Be Bergell Granit
Ba Baveno Granit
S Staurolith Schiefer
Bi Biotit Gneis
-8
-6
-4
-2
0
2
4
6
8
10
12
14
$\delta^{34}S$ / ‰

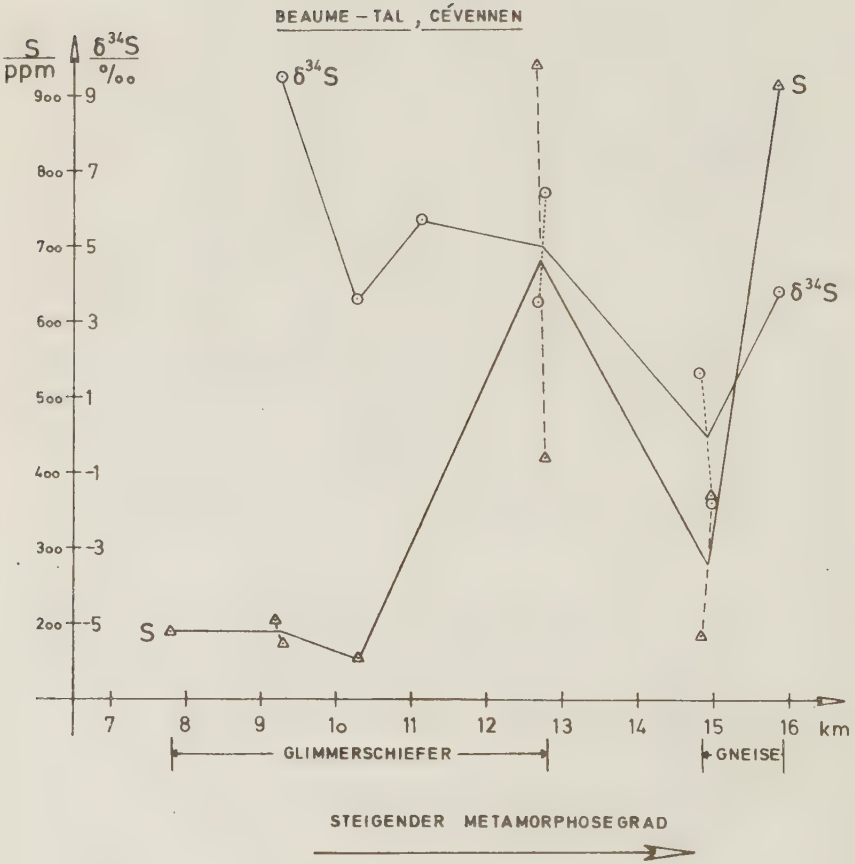
Cévennen:

In den Cévennen, am Südostrand des Zentralmassivs, stehen im Beaume-Tal, entlang der D 203 Richtung Joyeux, präkambrische Glimmerschiefer, Gneise und Granite an, die der herzynischen Metamorphose unterworfen waren.

Die von Tobschall (1969) untersuchten Glimmerschiefer zeigen nahezu konstante chemische Zusammensetzungen mit ähnlichen CaO/Na_2O und MgO/FeO-Verhältnissen. Die durchschnittliche Oxid-Zusammensetzung entspricht denen von kalkarmen, tonigen Grauwacken, aus denen die Glimmerschiefer hervorgegangen sein können.

Die Serie beginnt mit der niedrigst temperierten Subfazies der Grünschieferfazies und steigt bis zur höchstgradigen Subfazies der Almandin-Amphibolit-Fazies. Die Proben 1 bis 4 der Tabelle Seite 32 und der folgenden Abbildung gehören zur Grünschieferfazies. Ab Probe 5 treten Andalusit und Oligoklas auf, der Beginn der Almandin-Amphibolit-Fazies.

Mit steigendem Metamorphosegrad zeigen die Meßwerte einen uneinheitlichen Verlauf: Während die δ-Werte in allgemeiner Tendenz abnehmen, steigt der S-Gehalt durchschnittlich an. Die Gneise führen mehr Schwefel als die Glimmerschiefer. Die an denselben Proben gemessenen Pb-Werte (Heinrichs, unveröffentlichte Daten) gehen mit Schwefel auffallend parallel. Es wäre zu erwarten, daß die Proben mit steigendem Metamorphosegrad an den leichtflüchtigen Elementen verarmen. Auch die von Heinrichs gemessenen Thallium-, Cadmium- und Wismut-Gehalte sind recht uneinheitlich in Bezug zum Metamorphosegrad.

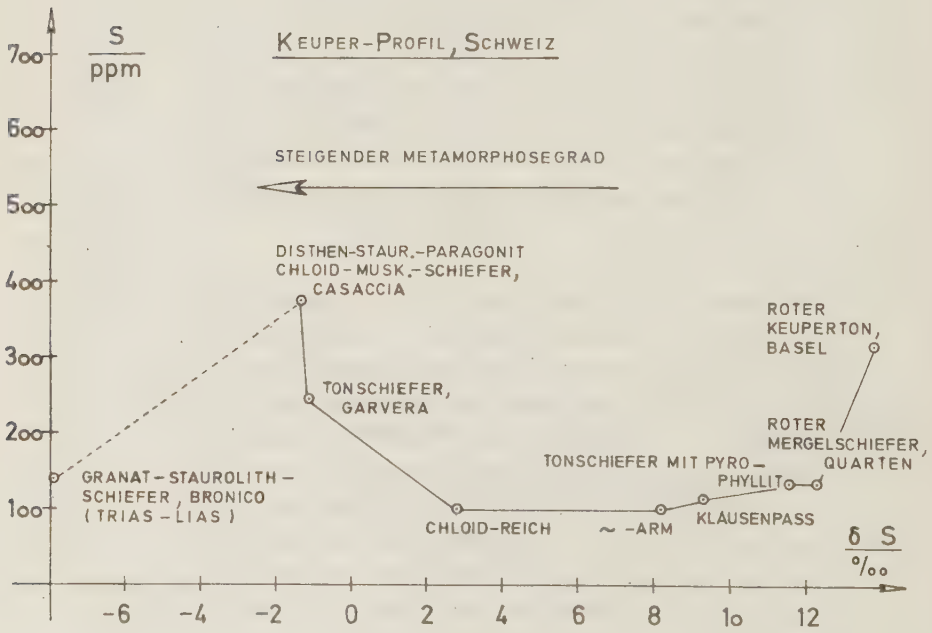

BEAUME – TAL , CÉVENNEN
S ppm
δ34S ‰
900 9
800 7
700 5
600 3
500 1
400 -1
300 -3
200 -5
δ34S
S
S
δ34S
7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 km
GLIMMERSCHIEFER
GNEISE
STEIGENDER METAMORPHOSEGRAD

Keuper-Profil, Schweiz :

Die Proben entsprechen etwa jenem Profil von Frey (1969), der den oberen Mittelkeuper des Schweizer Jura und die entsprechende tonig-mergelige Abfolge der Quartenschiefer vom unmetamorphen Aargauer Tafeljura bei Frick, Basel, den Glarner Alpen (beginnende Metamorphose), der östlichen Urseren-Zone bei Disentis (Grünschieferfazies) zur gotthardmassivischen Sedimenthülle im Lukmanier-Gebiet (Amphibolitfazies) geochemisch und mineralogisch untersuchte.
Größere laterale, primäre Faziesunterschiede oder chemische Variationen konnte Frey zwischen den einzelnen Gebieten nicht feststellen.
Mit steigendem Metamorphosegrad werden die Quartenschiefer ärmer an H_2O und CO_2. Der CO_2- Verlust der dolomitführenden Quartenschiefer im Lukmanier-Gebiet kann bis zu 2o Gew% betragen.
Frey kommt zu einer Temperatur-Abschätzung für das südliche Lukmanier-Gebiet von 5oo bis 55o °C bei einem minimalen Druck von 6 Kbar.

Die Meßwerte sind auf Seite 33 zusammengestellt und in der folgenden Abbildung dargestellt.
Mit steigendem Metamorphosegrad nehmen die $\delta^{34}S$-Werte ab. Beim Übergang zum Lukmanier-Gebiet beträgt die Differenz allerdings nur o,2 ‰.
Die Probe mit dem geringsten δ-Wert stammt bereits aus dem Grenzbereich Trias-Lias und läßt den Einfluß des Liashorizontes erkennen, denn für den Margaritschiefer aus dem Lias vom Lukmanier-Stausee wurde ein Wert von -19,o ‰ gemessen.

Es ist also wichtig, daß die Proben stets aus dem gleichen Horizont und möglichst im gleichen Abstand von benachbarten stammen, um andere chemische und fazielle Einflüsse auszuschließen. Insgesamt spiegeln sich die metamorphen (und faziellen ?) Unterschiede des ganzen Keuperprofils in einer deutlichen δ-Änderung von 15 ‰ wider. Um die metamorphen Einflüsse von den primär faziellen trennen zu können, damit eine feste Beziehung zwischen $\delta^{34}S$ und Metamorphosegrad eindeutig wird, ist eine besonders sorgfältige Probenwahl nötig.



Metamorphite, Schweiz:

Die Ophiolithe der Zone von Zermatt haben eine mehrphasige Metamorphose durchgemacht. Bearth (1967) gibt ein Temperaturintervall für die alpine Metamorphose dieses Gebietes von 400 bis 500° C an.
Wie verändern sich die $\delta^{34}S$-Werte von Basalten und Gabbros, die einer Metamorphose unterworfen werden?
Bisher sind mehrere Basalt- und Gabbrokomplexe auf deren δ-Werte untersucht worden. In diesen SiO_2-armen Gesteinen, deren Herkunft aus dem oberen Erdmantel abgeleitet wird, liegen die $\delta^{34}S$-Werte nahe bei 0 ‰ , ebenso bei den zugehörigen Erzvorkommen (Smitheringale und Jensen (1963), Shima, Gross und Thode (1963), Schneider (1970)).
Auf Seite 29 sind die δ-Werte von zwei Peridotiten und einem Gabbro aus den Alpen nahe der Insubrischen Linie angegeben. Deren Mittel beträgt -2,0 ‰ .
Von allen diesen Gesteinen nimmt man an, daß sie ihren Schwefel aus dem oberen Mantel bezogen, von dem auch dieses $\delta^{34}S$ stammen sollte.
Die untersuchten metamorphen Ophiolithe weichen mit einer Ausnahme von einem δ-Wert nahe 0 ‰ erheblich ab. Die Meßwerte der Proben sind auf Seite 34 zusammengestellt mit einem durchschnittlichen δ-Wert von + 6,8 ‰ und einem S-Gehalt von 390 ppm S.

5.4 Vergleich von $\delta^{34}S$ mit $^{87}Sr/^{86}Sr$

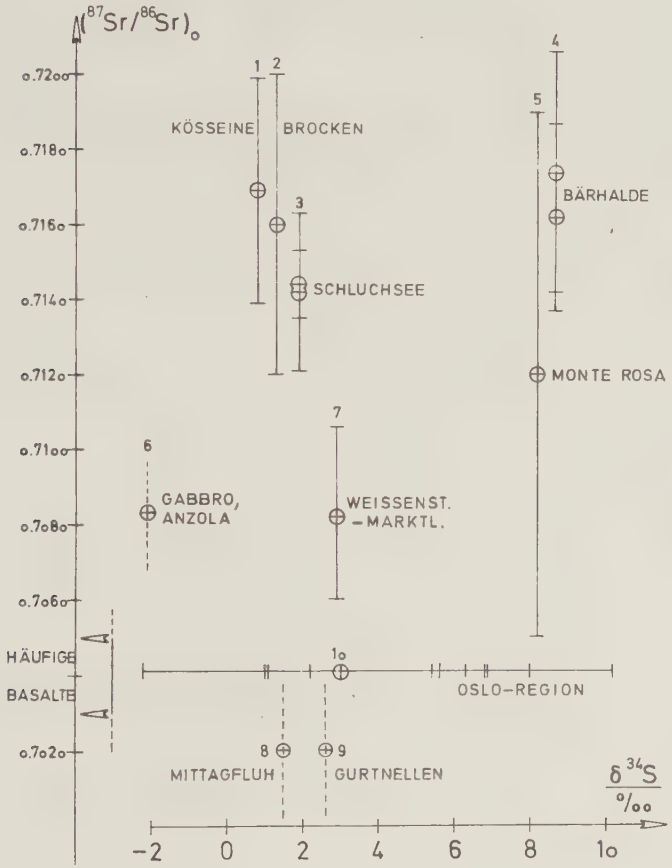
Aus zahlreichen Untersuchungen sind die primären Ausgangsverhältnisse $(^{87}Sr/^{86}Sr)_0$ von solchen Gesteinen bekannt, deren Material aus dem Erdmantel stammt und das nicht altes Krustenmaterial aufbereitet oder dessen radiogenes Strontium aufgenommen hat. Eine Häufigkeitsverteilung dieser $(^{87}Sr/^{86}Sr)_0$-Werte von ozeanischen und kontinentalen Basalten ist von Gast (1967) dargestellt.
Außerdem sind von Hoefs und Wedepohl (1968) die $^{87}Sr/^{86}Sr$-Verhältnisse von tertiären tholeiitischen und Alkali Olivin Basalten sowie von Olivin Nepheliniten gemessen worden, von denen Schneider (1970) die $\delta^{34}S$-Werte bestimmte.
Die verschiedenen kontinentalen Basalte aus NW-Deutschland haben niedrige $^{87}Sr/^{86}Sr$-Werte und sind denen der ozeanischen Basalte von Hawaii ähnlich.

Tertiäre	$(^{87}Sr/^{86}Sr)_0$	$\frac{\delta^{34}S}{‰}$
tholeiitische Basalte	0.7032 - .7041	- 0,3
Alkali Olivin Basalte	.7031 - .7054	+ 1,3
Olivin Nephelinite	.7038 - .7044	+ 3,0

Wesentlich höhere $^{87}Sr/^{86}Sr$-Werte von einigen Trachyten und Phonolithen werden von Hoefs und Wedepohl durch die Assimilation von Krustenmaterial erklärt:

32 Kalke (Devon)		0.7174
45 Kalke (Jura)	$(^{87}Sr/^{86}Sr)_0$:	.7129
16 Kalke (Kreide)		.7141

Vergleich von $(^{87}Sr/^{86}Sr)_o$ - Werten aus der Literatur mit $\delta^{34}S$ - Angaben dieser Arbeit :



1, 2, 7 : Kreuzer (pers. Mitt.)

3 : Brooks et al. (1968), Brewer (Bensheim, 1972)

4 : Brooks et al. (1968), Wendt (Bensheim, 1972)

5 : Hunziker (1969) 6 : Graeser et al. (1968)

8, 9 : Wüthrich (1965)

10 : Heier und Compston (1969)

Ein Vergleich von $(^{87}Sr/^{86}Sr)_0$-Werten aus der Literatur mit $\delta^{34}S$-Angaben dieser Arbeit sollte zeigen, welche Gesteine (9 Granite und 1 Gabbro) mit niedrigen $^{87}Sr/^{86}Sr$ auch einen niedrigen $\delta^{34}S$-Wert aufweisen und so in Analogie zu den obigen Basalten als primär magmatische Bildungen möglich sind.
Der Kösseine-, der Brocken- und der Schluchsee-Granit haben zwar $\delta^{34}S$-Werte mit 0,8 bis 1,9 ‰, die auch bei Basalten zu finden sind, ihre $^{87}Sr/^{86}Sr$-Werte stimmen dagegen gut mit denen von paläozoischen und mesozoischen Kalken überein. Zwischen der Platznahme des Schluchsee-Granits vor 315 M.J. und der des Bärhalde-Granits vor etwa 290 M.J. stieg das Verhältnis $^{87}Sr/^{86}Sr$ von 0.7143 auf 0.7168 bei gleichzeitiger Zunahme von $\delta^{34}S$ von +1,9 auf +8,6 ‰.
Dies ist nicht verwunderlich, da der Bärhalde-Granit an der Peripherie der zentralschwarzwälder Anatexite eingedrungen ist, durch eine Serie von Konglomeraten, Arkosen, Sandsteinen und Schiefern. Diese Granite entstanden sicher durch Anatexis aus Metasedimenten wie Mehnert (1963) bereits diskutierte.
Der porphyrische Granit von Weißenstadt-Marktleuthen / Fichtelgebirge ist schwer einzuordnen. Zwar liegt der Wert für $(^{87}Sr/^{86}Sr)_0$ = 0.7082 erheblich niedriger als der des Kösseine-Granits und der für mesozoische und paläozoische Kalke, ein $\delta^{34}S$ von +2,9 ‰ gibt aber keinen besonderen Hinweis.
Der Peridotit von Finero ($\delta^{34}S$= -1,4 ‰) und der Metagabbro von Anzola ($\delta^{34}S$= -1,9 ‰, $(^{87}Sr/^{86}Sr)_0$ = 0.7083) haben identische Bleiisotopen-Verhältnisse. Ihr Material stammt mit Sicherheit aus dem oberen Erdmantel.

Der in der Nähe gelegene und gleichaltrige Monte Rosa-Granit liegt mit $(^{87}Sr/^{86}Sr)_0$ = 0.712 gerade am oberen Ende des nach Gast (1967) für Basalte geltenden Bereichs (0.702 bis 0.712) und gerade zwischen dem Gabbro von Anzola und den umgebenden Sedimenten (0.717). Mit einem $\delta^{34}S$ von +8,2 ‰ liegen aber zum Bärhalde-Granit vergleichbare Verhältnisse vor, wenn nicht eine ähnliche Differentiationsabfolge wie in der Oslo-Region (s.u.) gefunden werden sollte.

An den Gesteinen des Aarmassivs hat Wüthrich (1965) Rb/Sr-Messungen durchgeführt. Die Analysenwerte von vier Gesteinen aus dem Zentralen Aaregranit (einschließlich Mittagfluhgranit und Granit von Gurtnellen) liegen in einem Nicolaysen-Diagramm auf einer Geraden, sind also komagmatisch, und ergeben ein sehr niedriges $(^{87}Sr/^{86}Sr)_0$ von 0.702. So ist es unwahrscheinlich, daß der Zentrale Aaregranit aus aufgeschmolzenem, SiO_2-reichem Krustenmaterial entstanden ist. Die $\delta^{34}S$-Werte von +1,5 bzw. +2,6 ‰ sind mit denen von Basalten vergleichbar. Leider existieren bisher keine genauen $(^{87}Sr/^{86}Sr)_0$-Analysen an Gesamtgesteinen aus der Schieferhülle des Aarmassivs.

Die Genese der Gesteine aus der Oslo-Region ist von Heier und Compston (1969) nach Rb/Sr-Messungen neu diskutiert worden. Ein Wert für $(^{87}Sr/^{86}Sr)_0$ von 0.7041 $\pm$ 0.0002 spricht für eine Herkunft der Magmatite aus dem oberen Mantel. Eine Beteiligung von präkambrischen Graniten und Gneisen und von paläozoischen Sedimenten, in welche die Magmatite eindrangen, schließen diese Autoren mit Sicherheit aus.

Die kurze Phase der magmatischen Tätigkeit und die Abfolge von zuerst SiO_2-ärmeren Gesteinen deutet eher auf eine magmatische Differentiation als auf eine fortschreitende Aufschmelzung hin.

Auch für das Material der Granite läßt sich aus den übereinstimmenden Rb/Sr-Messungen kein anderer Ursprung bzw. ein anderes Alter finden. Der $\delta^{34}S$-Mittelwert von 11 Magmatiten der Oslo-Region liegt bei + 3,0 ‰ (vgl. Seite 46), mit einem großen Streubereich von -2,2 ‰ (Drammen-Granit) bis + 10,2 ‰ (Nordmarkit).

Aus der zusammenfassenden Betrachtung der Abbildung auf Seite 55 zeigt sich, daß der $(^{87}Sr/^{86}Sr)_0$-Wert nicht immer parallel mit dem $\delta^{34}S$ geht. Zwar gibt es Proben, bei denen beide Isotopenverhältnisse jeweils niedrig sind, solche mit gleichzeitig hohen Werten, aber auch alle wechselseitigen Übergänge.

Während für die Strontiumisotope die Gesteine, nicht dagegen die einzelnen Minerale, weitgehend geschlossene Systeme darstellen, sind die Fraktionierungen der Schwefelisotope durch die Bildung S-haltiger Gasphasen bedingt bei den unterschiedlichen Druck- und Temperaturbedingungen während des genetischen Prozesses.

6. Zusammenfassung

An über 100 europäischen Graniten, Syeniten und metamorphen Gesteinen wurden Schwefel- und $\delta^{34}S$-Analysen durchgeführt. Dazu werden die S-Gehalte von 14 internationalen Referenzproben angegeben.

Die Granite besitzen im Mittel nur halb so viel Schwefel wie die Metamorphite (180±150 ppmS bzw. 425±375 ppmS). Dagegen lassen sie sich in den $\delta^{34}S$-Werten nicht voneinander unterscheiden, sie haben fast gleiche δ-Bereiche :

Granite: -4 bis +9 ‰, Mittel: +2,5 ±2,7 ‰
Metamorphite: -8 bis+10 ‰, Mittel: +2,5 ±3,6 ‰

An zwei Profilen (Cévennen, Alpen) konnte bei steigendem Metamorphosegrad eine Abnahme der $\delta^{34}S$-Werte gefunden werden. So können durch die Vorgänge der Metamorphose und der Anatexis die $\delta^{34}S$-Werte von Sedimenten in einen Bereich verschoben werden, der auch für primär magmatisches Material (Basalte) typisch ist.

Ein Vergleich von $(^{87}Sr/^{86}Sr)_0$-Werten aus der Literatur mit $\delta^{34}S$-Messungen dieser Arbeit an denselben Graniten zeigt, daß niedrige $(^{87}Sr/^{86}Sr)_0$-Werte sowohl mit niedrigen als auch mit hohen $\delta^{34}S$-Werten auftreten. So besitzen die Magmatite der Oslo-Region ein $(^{87}Sr/^{86}Sr)_0$ von 0.7041, die $\delta^{34}S$-Werte steigen aber mit zunehmendem Alkalifeldspat-Gehalt der Differentiate stetig von +0,6 bis +10,2 ‰.

Mit $\delta^{34}S$-Werten ließ sich nicht entscheiden, ob ein Granit durch magmatische Kristallisations-Differentiation aus einem basaltischen Stamm-Magma entstanden ist, oder durch Anatexis, z.B. aus einem Grauwacken- oder Paragneis-ähnlichen Ausgangsmaterial in hochgradig metamorphen Gebieten.

7. Literatur

Ault,W.A., Kulp,J.L.: Isotopic geochemistry of sulfur. Geochim.Cosmochim.Acta 16, 201-235 (1959).

Barth,T.F.W.: Theoretical petrology. New York: John Wiley 1962.

Bearth,P.: Die Ophiolithe der Zone von Zermatt-Saas Fee. Beitr.Schweiz.N.F. 132 (1967).

Bouvier,J.L.: Zitiert in Flanagan (1969).

Brannock,W.W.: Zitiert in Flanagan (1969).

Brewer,M.S.: DMG - Frühjahrstagung, Bensheim (1972).

Brooks,C., Wendt,I., Harre,W.: A two-error regression treatment and its application to Rb-Sr and initial $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratios. J.Geophys.Res. 73, 6071-6084 (1968).

De la Roche,H., Govindaraju,K.: Tables of recommended or proposed values for the ten geochemical standards ... Extrait de la revue du GAMS,4, 314 (1971).

Flanagan,F.J.: U.S. Geological Survey Standards. Geochim.Cosmochim.Acta 33, 81-120 (1969).

Flanagan,F.J.: 1972 values for international geochemical reference samples. Geochim.Cosmochim.Acta 37, 1189-1200 (1973).

Field,C.W.: Sulfur isotope geology of vein-type and sandstone-type uranium deposits. Ph.D. thesis. Department of geology, Yale University 1960.

Frey,M.: Die Metamorphose des Keupers vom Tafeljura bis zum Lukmanier-Gebiet. Beitr.z.Geol.Karte d.Schweiz (1969).

Gast,P.W.: Isotope geochemistry of volcanic rocks. In: Hess,H.H., Poldervaart,A.(Ed.): Basaltic rocks, Vol.1. New York: Interscience 1967.

Goguel,R.: Die chemische Zusammensetzung der in den Mineralen einiger Granite und ihrer Pegmatite eingeschlossenen Gase und Flüssigkeiten. Geochim.Cosmochim.Acta 27, 155-181 (1963).

Graeser,S., Hunziker,J.C.: Rb-Sr- und Pb- Isotopen-Bestimmungen an Gesteinen und Mineralien der Ivrea-Zone. SMPM 48, 189-204 (1968).

Heald,E.F.: Graphical representation of homogeneous chemical equilibria in volcanic gas systems.
Am.J.Sci. 266, 389-401 (1968).

Heald,E.F., Naughton,J.J., Barnes,I.L.,Jr.: The chemistry of volcanic gases. J.Geophys.Res. 68, 545-557 (1963).

Heier,K.S., Compston,W.: Rb-Sr isotopic studies of the plutonic rocks of the Oslo region.
Lithos 2, 133-145 (1969).

Hoefs,J., Wedepohl,K.H.: Sr isotope studies on young volcanic rocks from Germany and Italy.
Contr.Mineral.Petrol. 19, 328-338 (1968).

Hügi,Th.: Vergleichende petrologische und Untersuchungen an Graniten des Aarmassivs. Beitr.Schweiz.N.F. 94 (1956).

Hunziker,J.C.: Rb-Sr- Altersbestimmungen aus den Walliser Alpen. Eclogae Geol.Helv. 62/2, 527-542 (1969).

Kaplan,I.R., Hulston,J.R.: The isotopic abundance and content of sulfur in meteorites.
Geochim.Cosmochim.Acta 30, 479-496 (1966).

Mehnert,K.R.: Petrographie und Abfolge der Granitisation im Schwarzwald IV. N.Jahrb.Mineral.Abh. 99(2), 161-199 (1965

Nielsen,H.: S- Isotopenverhältnisse aus St. Andreasberg und anderen Erzvorkommen des Harzes.
N.Jahrb.Mineral.Abh. 109, 289-321 (1968).

Niggli,E.: Geol. Führer der Schweiz. Heft 5, 358-361 (1967).

Nockolds,S.R.: Average chemical composition of some igneous rocks. Bull.Geol.Soc.Amer. 65, 1007-1032 (1954).

Pepkowitz , L.P., Shirley,E.L.: Micro-detection of sulfur.
Anal.Chem. 23, 1709-1710 (1951).

Richter,P.: Röntgenspektrometrische Bestimmung von Schwefel in silikatischen Proben. Z.Anal.Chem. 258, 287 (1972).

Ricke,W.: Ein Beitrag zur Geochemie des Schwefels.
Geochim.Cosmochim.Acta 21, 35-80 (1960).

Roubault,M., De la Roche,H., Govindaraju,K.: Report (1966-196
on geochemical standards. Extrait de Sciences de la Terre Tome XIII, 4, 379-404 (1969).

Sakai,H.: Fractionation of sulphur isotopes in nature.
Geochim.Cosmochim.Acta 12, 150-169 (1957).

Sasaki,A.: Sulphur isotope study of the Muskox intrusion, District of Mackenzie. Geol.Survey Canada, Paper 68-46 (1969).

Schindler,R.: Erläuterung zur 2. Zusammenstellung der Auswertungsergebnisse der Analysen an den Gesteinsstandardproben des ZGI. Berlin 1969.

Schneider,A.: Rhyolithischer Vulkanismus des Südharzer Rotliegenden. Beitr.z.Mineral.u.Petro. 9, 148-174 (1963).

Schneider,A.: The sulfur isotope composition of basaltic rocks. Contr.Mineral.Petrol. 25, 95-124 (1970).

Sen Gupta,J.G.: Zitiert in Flanagan (1969).

Shima,M., Gross,W.H., Thode,H.G.: Sulfur isotope abundances in basic sills, differentiated granites and meteorites. J.Geophys.Res. 68, 2835-2846 (1963).

Sine,N.M., Taylor,W.O., Webber,G.R., Lewis,C.L.: Third report of analytical data for CAAS sulphide ore and syenite rock standards. Geochim.Cosmochim.Acta 33, 121-131 (1969).

Smitheringale,W.G., Jensen,M.L.: Sulfur isotopic composition of the Triassic igneous rocks of Eastern United States. Geochim.Cosmochim.Acta, 27, 1183-1207 (1963).

Speelman,E.L., Schwarcz,H.P.: Metamorphic sulfur isotope studies in the Haliberton-Madoc Area, Grenville Subprovince, Canada. Geol.Soc.Am.Ann.Meeting 1966, 209.

Thode,H.G., Dunford,H.B., Shima,M.: Sulphur isotope abundances in rocks of the Sudbury District and their geological significance. Econ.Geol. 57, 565-578 (1962).

Tobschall,H.J.: Eine Subfaziesfolge der Grünschieferfazies in den mittleren Cévennen. Contr.Mineral.Petrol. 24, 76-91 (1969).

Wendt,I.: DMG - Frühjahrtagung, Bensheim (1972).

Wüthrich,H.: Rb-Sr- Altersbestimmungen am alpin metamorph überprägten Aarmassiv. SMPM 45, 875-971 (1965).

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Karl Hans Wedepohl für die stete Unterstützung und Förderung, die er mir und meiner Arbeit gewährte.
Den Mitarbeitern des Geochemischen Instituts, vor allem den Herren Dr. J. Hoefs, Dr. H. Nielsen und Dr. A. Schneider, danke ich für die gute Zusammenarbeit und ihre Diskussionsbereitschaft, die die Durchführung dieser Arbeit erleichterten.

Diese Arbeit entstand im Rahmen des Sonderforschungsbereichs (SFB) 48 :
" Entwicklung, Bestand und Eigenschaften der Erdkruste, insbesondere der Geosynklinalräume "
und wurde durch diesen finanziell unterstützt.

Lebenslauf

Am 28. September 1941 wurde ich als Sohn des Franz Siewers und seiner Ehefrau Charlotte, geb. Klockau, in Kiel geboren.
Dort besuchte ich die Grundschule und das Gymnasium und erhielt am 13. Februar 1962 das Zeugnis der Reife vom Staatlichen Gymnasium Kiel-Wellingdorf.
Vom 1. April 1962 bis zum 31. März 1964 leistete ich meinen Dienst bei der Bundeswehr ab.

Mit dem Sommersemester 1964 begann ich das Studium mit dem Hauptfach Mineralogie an der Philipps-Universität in Marburg/Lahn.
Am 14. Februar 1966 bestand ich die Diplom-Vorprüfung, am 5. März 1970 die Diplom-Hauptprüfung für Mineralogen mit einer Arbeit über "Sauerstoffisotopen-Fraktionierung zwischen Olivin und Wasser".
Ab 1. April 1970 bin ich wiss. Mitarbeiter bei Herrn Prof. Dr. K.H. Wedepohl am Geochemischen Institut der Universität Göttingen.